Série A, N° 4510
N° D'ORDRE :
5357

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE **DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

PAR

Jacques MALDY

1re **THÈSE.** — Sur la structure de l'interface fer-oxyde de fer. Rôle des impuretés résiduelles.

2e **THÈSE.** — Les composés chimiques des gaz rares et la réactivité du fluor.

Soutenues le 15 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président,*

J. BENARD
A. MICHEL
R. COLLONGUES
J. PHILIBERT
Examinateurs

Série A, N° 4510
N° D'ORDRE :
5357

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE **DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

PAR

Jacques MALDY

1re **THÈSE.** — Sur la structure de l'interface fer-oxyde de fer. Rôle des impuretés résiduelles.

2e **THÈSE.** — Les composés chimiques des gaz rares et la réactivité du fluor.

Soutenues le 15 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président,*

J. BENARD
A. MICHEL
R. COLLONGUES
J. PHILIBERT
} *Examinateurs*

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

Brelot	T	Analyse supérieure
Prenant	T	Anatomie et histologie comparée
Grassé	T	Evolution des êtres organisés
Prévost	T	Chimie organique
Wyart	T	Minéralogie et cristallographie
Teissier	T	Zoologie
Mangenot	T	Biologie végétale (Orsay).
P. Auger	T	Physique quantique et relativité
Monnier	T	Physiologie générale
Piveteau	T	Paléontologie
Rocard	T	Physique (E.N.S.)
H. Cartan	T	Mathématiques (E.N.S.)
Laffitte	T	Chimie générale
N....	T	Géométrie supérieure
Coulomb	T	Physique du globe
Mlle Cousin	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
Chrétien	T	Chimie minérale
Bocquet	T	Zoologie
Kastler	T	Physique (E.N.S.)
Ephrussi	T	Génétique
Rivière	T	Géologie S.P.C.N. et sédimentologie (Orsay).
Gautheret	T	Biologie végétale (P.C.B.)
R. Lucas	T	Recherches physiques
A. Thomas	T	Biologie cellulaire
Arnulf	T	Optique appliquée
M. Morand	T	Physique enseignement.
Soleillet	T	Physique (P.C.B.)
Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides
P. Drach	T	Zoologie
Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
Gallien	T	Embryologie
Eichorn.	T	Botanique.
de Cugnac	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle Cauchois	T	Chimie physique
Champetier	T	Chimie macromoléculaire
Cuvillier	T	Micropaléontologie
Jung	T	Géologie.
Trillat	T	Microscopie et diffraction électronique
Wiemann	T	Chimie organique et structurale
Jacquinot	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
Vassy	T	Physique de l'atmosphère
Destouches	T	Théories physiques
Amiel	T	Chimie générale
Hocart	T	Minéralogie et cristallographie.
J.-P. Mathieu	T	Physique optique.
Couteaux	T	Cytologie.
May	T	Zoologie.
Choquet	T	Théorie des fonctions et topologie
Feldmann	T	Biologie végétale marine
Guinier	T	Physique des solides (Orsay).
Jost	T	Physiologie comparée
Fortet	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
Schwartz	T	Calcul différentiel et intégral
Chouard	T	Physiologie végétale
Malavard	T	Aviation (Techn. Aéron.).
Normant	T	Synthèse organique
Benard	T	Chimie minérale
Buvat	T	Botanique (E.N.S.)
Dugué	T	Statistiques mathématiques
Soulairac	T	Psychophysiologie
Ulrich	T	Physiologie végétale appliquée.
Maréchal	T	Optique théorique et appliquée
Kirrmann	T	Théories chimiques
Chadefaud	T	Botanique
Mlle Le Breton	T	Physiologie de la nutrition.
Lelong	T	Application de l'analyse à la géométrie.
Thellier	T	Physique du globe
L'Héritier	T	Biologie générale (Orsay).
Grivet	T	Radioélectricité (Orsay).
Poncin	T	Mécanique générale
Dubreil	T	Arithmétique et théorie des nombres
Quelet	T	Chimie organique
Cagniard	T	Géophysique appliquée
Lennuier	T	Physique (M.G.P.)
Rizet	T	Génétique (Orsay)
Routhier.	T	Géologie appliquée
Mme Tonnelat	T	Physique théorique.
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.)
Souchay	T	Chimie générale
Aigrain	T	Electrotechnique générale
Brusset	T	Chimie systématique.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme Chaix.	T	Chimie biologique
Mme Hurel-Py.	T	Biologie végétale (P.C.B.)
Pannetier.	T	Chimie générale
Brun	T	Mécanique des fluides I.
Lederer	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme Lelong	T	Mathématiques II (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.)
Cotte	T	Physique électricité.
Dubois J.-E.	T	Chimie organique
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.)
Michel André	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Energétique générale
Rouault	T	Electricité (Orsay)
Gauthier	T	Mécanique appliquée
Barchewitz	T	Chimie physique
Brossel	T	Physique atomique
Buser.	T	Physiologie comparée
Camus.	T	Physiologie végétale (Orsay).
Castaing.	T	Physique II thermo (Orsay).
Curien.	T	Minéralogie et cristallographie
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay)
Mme Charniaux-Cotton	T	Evolution des êtres org.
Possompes	T	Zoologie
Pullmann.	T	Chimie quantique.
Teillac.	T	Phys. nucléaire et radioactivité (Orsay).
Tonnelat.	T	Biologie physico-chimique (Orsay).
Ville	T	Econométrie
Willemart.	T	Chimie P.C.B.
Dodé	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches physiques.
Guinochet.	T	Biologie végétale S.P.C.N. (Orsay).
Devillers	T	Anatomie et histologie comparées
Ehresmann	T	Topologie algébrique
Francon.	T	Physique (S.P.C.N.)
Glangeaud	T	Géographie physique et géolo. dynam.
Dodement	T	Mathématiques (M.G.P.)
Pisot	T	Techniques mathém. de la physique
Roch E.	T	Géologie
Schatzmann	T	Astrophysique
Termier	T	Géologie générale
Zamansky	T	Mathématiques générales
Lucas G.	T	Géologie.

Allard.	T	Chimie physique
Berthelot.	T	Physique des particules fondam. (Orsay).
Bricard.	T	Météorologie et physique de l'atmosphère
Mme Albe-Fessard.	T	Psychophysiologie
Friedel.	T	Physique des solides (Orsay).
Julia M.	T	Etude des moléculaires complexes.
Lender.	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay)
Magat.	T	Physico-chimie des radioéléments.
Mlle Quintin	T	Electrochimie
Monod	T	Chimie du métabolisme
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
de Possel	T	Analyse numérique
Charlot	T	Chimie analytique
Lemée	T	Ecologie vég. (Orsay).
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
Chatelet M.	T	Chimie (P.C.B.).
Jean.	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler.	T	Physique (S.P.C.N.)
Bergerard.	T	Zoologie (Orsay)
Bertein.	T	Electronique (Orsay).
Bouissières.	T	Radiochimie.
Mme Couture.	T	Thermo et mécan. physique.
Ellenberger.	T	Géologie des grandes régions du globe.
Franc.	T	Biologie animale P.C.B.
Schnell		Botanique tropicale
Stolkowski	T	Physiologie végétale.
Acher.	T	Chimie biologique
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.)
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.)
Blamont.		Géophysique ionosphère
Bourreau.	T	Botanique.
Curie D.		Physique (M.G.P.)
Durand-Delga.	T	Géologie
Fréon.	T	Chimie organique (Orsay).
Rollet	T	Chimie minérale
Mlle Josien	T	Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique I (Orsay).
Delange	T	Mathématiques I (Orsay).
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques I (Orsay).
Mazet	T	Mécan. générale (Orsay).
Caire	T	Géographie phys. et géol. dynamique.
Comolet	T	Mécanique des fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie S.P.C.N. (Orsay).
Malgrange	T	Technique math. de la physique (Orsay)
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierret		Physique E.N.S. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Mathématiques E.N.S. féminines.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abeles	T	Physique S.P.C.N.
Amat	T	Physique P.C.B.
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal.	T	Phys. nucléaire et radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
Bruhat	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique M.G.P. (Orsay).
Deheuvels	T	Mathématiques propé (Orsay).
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie S.P.C.N.
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale P.C.B.
Guilbert		Physique (C.U.S. Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Heller.	T	Physiologie végétale
Tortrat.	T	Calcul des probabilités
Cailleux.	T	Géologie (S.P.C.N.)
Magnan.		Physique électricité (S.P.C.N.).
Daudel.	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme Choquet-Bruhat.	T	Mécan. Analytique et Mécan. céleste.
Mlle Veil.	T	Physiologie générale.
Lwoff.	T	Microbiologie.
Siestrunck.	T	Mécan. physique et expérimentale.
Néron.	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mme Pecker-Wimel.	T	Astrophysique.
Balkansky.		Physique M.P.C.
Le Corre.	T	Electricité.
Delcroix.	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin.		Phys. théor. des hautes-énergies (Orsay).
Lehmann.	T	Phys. exp. des hautes energies (Orsay).
Nataf.	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier.		Biologie animale (P.C.B.).
Barraud.		Physiologie cellulaire.
Lioret.		Physiologie végétale (Orsay).
Dars.		Géologie struc. et Géol. appliquée.
Camefort.	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky.	T	Mécanique industrielle.
Blaquière.		Electronique (Orsay)
Arnous.	T	Physique théorique.
Cadiot		Chimie organique (E.N.S.C.P.)
Rigaudy		Chimie (S.P.C.N.)
Collongues		Chimie (C.P.E.M.)
Talbot		Génie chimique
Tatibouet.		Chimie (C.U.S. Orléans).
Malliavin.	T	Mathématique propédeutique (Orsay).
Gaudemar.		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Phys. exp. des hautes énergies (Orsay).
David.	T	Chimie (agrégation Orsay).
Brousse.	T	Mécanique théorique.
Rosch.	T	Astronomie
Guy	T	Physique expérimentale
Lazard		Mathématiques (M.P.C.)
Morel Pierre		Physique (M.P.C.)
Maitte.	T	Chimie P.C.B.
Meyer.		Physique propédeutique.
Nicolas.		Géologie appliquée.
Panigel.		Biologie générale.
Ravier.		Pétrographie.
Roseau.	T	Mécan. théor. des fluides.
Roubine.		Electronique.
Silber.	T	Chimie (P.C.B.)
Uebersfeld.	T	Electronique.
Yvon.	T	Théories physiques.
Hervé.	T	Mathématiques.
Jancovici		Physique atomique (Orsay)
Falk-Vairant		Physique nucléaire (Orsay)
Fetizon		Chimie propédeutique (Orsay)
Cerf		Mathématiques (Orsay)
Arsac		Programmation
Lefebvre		Chimie (M.P.C.)
Chapeville		Biochimie
Benoit		Physique (C.P.E.M.)
Rio		Chimie (C.P.E.M.)
Jauzein		Géologie (E.N.S.)
Prevost G.		BV (C.P.E.M.)
Favard P.		BA (C.P.E.M.)
Vilkas		Chimie (C.P.E.M.)
Mlle Ficini		Chimie (C.P.E.M.)
Lequeux		Astronomie
Cohen Tannoudji		Physique (M.P.C.)
Tavernier		Physique (C.P.E.M.)
Mme Roizen		Physique (C.P.E.M.)
Durand M.		BA (S.P.C.N.)
Pascaud		Physiologie
Mme Petit		BA (C.P.E.M.)
Brousse		Géologie (Orsay)
Cagniac		Physique agrég. (Orsay).
Leberre		Zoologie (Orsay)
Scheffer		Microbiologie (Orsay)
de Gennes		Physique des solides (Orsay)
Riou		Physique nucléaire expérimentale (Orsay)
Clauser		Chimie biologique (Orsay)
Chevalier		Physiologie animale (Orsay)

Secrétaire général.... **R. Poullain**

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAUDRON

Membre de l'Institut

Hommage de profonde gratitude

REMERCIEMENTS

M. le Professeur Georges Chaudron, membre de l'Institut, m'a accordé le grand privilège de travailler sous sa direction. Je le prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour les conseils fructueux qu'il m'a prodigués et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches.

Je remercie respectueusement M. le Professeur André Michel, directeur du Centre d'Etudes de Chimie métallurgique, d'avoir bien voulu examiner mon travail et me suggérer un sujet de deuxième thèse dont je n'ai cessé depuis d'apprécier tout l'intérêt.

Je présente mes vifs remerciements à M. Léon Moreau, directeur adjoint du Laboratoire de Vitry, qui m'a souvent fait bénéficier de sa longue expérience des diverses techniques de recherche.

Je suis heureux de remercier mes collègues du Laboratoire et en particulier M. Morgand et Mme Rzepski, pour leur amicale et fructueuse collaboration. Je tiens également à exprimer ma vive reconnaissance à Mme Maldy et à M. Brunet pour l'aide précieuse qu'ils m'ont généreusement apportée.

Les délicates analyses à la microsonde électronique ont été effectuées grâce à l'obligeance de M. Philibert, chef de service à l'IRSID. Il m'est particulièrement agréable de le remercier ici.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à la Direction de l'I.R.S.D, qui a bien voulu me fournir son appui pour l'impression de cette thèse.

Sur la structure de l'interface fer-oxyde de fer Rôle des impuretés résiduelles

par Jacques MALDY

INTRODUCTION

La plupart des modèles théoriques utilisés pour dépeindre l'oxydation des métaux supposent implicitement que la forme de l'interface métal-oxyde, parfaitement rectiligne, reste immuable au cours de l'oxydation. Or, l'observation révèle que cette convention n'est valable que dans un certain nombre de cas. Généralement la structure de l'interface change au cours de l'oxydation, ce qui entraîne des conséquences diverses : modification de la vitesse de réaction, perturbation plus ou moins grande de l'oxyde, perte progressive des relations d'épitaxie entre les deux réseaux, diminution de l'adhérence de la pellicule, etc. L'étude de la structure de l'interface est donc d'un grand intérêt aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan purement technique. Malheureusement, cette étude suppose une continuité parfaite entre le métal et l'oxyde, condition souvent mal remplie. Elle est en outre rendue particulièrement délicate par le nombre et la diversité des facteurs susceptibles d'agir sur l'interface. C'est pourquoi il est avant tout nécessaire de choisir des conditions expérimentales permettant de réduire le plus possible la complexité des phénomènes. De ce point de vue, l'oxydation du fer dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau présente de nombreux avantages. Grâce à cette méthode qui donne un seul oxyde compact et parfaitement adhérent, Sifferlen (1) *a pu observer avec succès la structure de l'interface fer-oxyde de fer. Les résultats de cet auteur peuvent se résumer de la façon suivante :*

1. *La structure de la couche métallique superficielle est perturbée sur une épaisseur d'autant plus grande que le métal est moins pur.*

2. *Des irrégularités, paraissant reliées à l'état structural du métal, sont régulièrement distribuées le long de l'interface. L'amplitude et la période de ces anomalies dépendent de la pureté du métal et dans le cas du fer de zone fondue elles deviennent de l'ordre du micron.*

Ces très intéressantes observations soulevaient en retour un certain nombre de questions importantes : c'est ainsi que la nature des imperfections créées dans la couche métallique superficielle restait inconnue. D'autre part, il était nécessaire de découvrir le lien entre cette couche perturbée et les irrégularités de l'interface. Enfin, d'une façon générale, il importait de déterminer le mécanisme de l'action des impuretés sur ces phénomènes. Il était donc utile de poursuivre ces recherches avec de nouveaux moyens d'investigation. Ce fut le but de notre travail.

Nous disposions d'une gamme étendue de fers de pureté différente, allant du fer industriel type « Armco » au fer de « zone fondue ». L'observation systématique de l'interface d'oxydation de ces métaux devait nous permettre de découvrir le mode d'action des impuretés. Dans un premier temps nous avons cherché à mettre en évidence les hétérogénéités de structure ou de composition susceptibles de favoriser la naissance des irrégularités de l'interface : pour cela nous avons étudié, à l'aide des rayons X, les modifications structurales créées dans le métal sous l'action de la couche d'oxyde. Nous avons constaté rapidement qu'il était nécessaire de disposer d'une technique beaucoup plus fine, aussi avons nous utilisé la microscopie électronique en transmission. Nous avons pu ainsi observer directement les diverses imperfections créées au voisinage de l'interface et préciser la structure de la couche métallique superficielle.

Nous avons ensuite étudié l'apparition à l'interface d'irrégularités bien caractéristiques. Grâce à la microsonde électronique et à une étude micrographique aussi fine que possible, nous avons pu montrer que ces anomalies résultent en définitive de la ségrégation des impuretés moins oxydables que le fer. D'autre part, l'oxydation d'échantillons ayant subi préalablement divers traitements mécaniques et thermiques nous a révélé l'influence de l'état structural du métal sur l'interface ainsi que le rôle particulièrement important de certaines impuretés métalloïdiques.

Enfin nous avons étudié quelques conséquences des modifications de l'interface : en particulier nous avons montré que l'apparition d'irrégularités entraîne une altération profonde de la structure de l'oxyde ainsi qu'une légère augmentation de la vitesse d'oxydation. La microsonde électronique nous a permis de lier ce dernier phénomène à la diffusion latérale des impuretés.

Nous avons exposé les résultats de nos recherches dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I. — *Préparation des interfaces. Méthodes d'étude.*

CHAPITRE II. — *Action de la couche d'oxyde sur la structure du métal.*

CHAPITRE III. — *Observation directe des imperfections créées au voisinage de l'interface.*

CHAPITRE IV. — *Modifications structurales de l'interface. Rôle des impuretés résiduelles.*

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES INTERFACES. MÉTHODES D'ÉTUDE

L'adhérence médiocre de la pellicule créée sur le fer par oxydation à l'air ou dans l'oxygène rend très délicate l'étude micrographique de l'interface métal-oxyde. Cet inconvénient est considérablement diminué si l'oxydation est effectuée dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau. L'utilisation de ces mélanges présente par ailleurs de nombreux avantages. Dans ces conditions, en effet, le fer donne naissance uniquement au protoxyde FeO, la vitesse de l'oxydation peut être facilement modifiée en changeant la composition du mélange, enfin certaines impuretés peuvent ne pas être oxydées, ce qui facilite l'étude de leur action sur l'interface.

Cette méthode a été utilisée entre autres par Collongues (2) qui a étudié les propriétés de la phase protoxyde de fer et par Sifferlen (1) qui a pu ainsi mener à bien son étude des interfaces fer-oxyde de fer. Nous nous sommes proposé de poursuivre les travaux de Sifferlen en utilisant les possibilités nouvelles offertes par la microscopie électronique en transmission et par la microsonde de Castaing. Mais nous n'avons pas pour autant abandonné les techniques classiques de la microscopie optique et de la diffraction des rayons X.

I. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

1. Nature du métal utilisé.

Le matériau de base de nos recherches est un fer de très haute pureté préparé au laboratoire par la méthode de la zone fondue (3). Nous avons cependant utilisé des fers moins purs tels que du fer électrolytique également préparé au laboratoire et du fer pur industriel. La comparaison des résultats obtenus avec ces différents fers nous a permis de dégager le rôle crucial des impuretés sur l'évolution de l'interface au cours de l'oxydation. Nous donnons dans le tableau I la teneur en impuretés des métaux utilisés, teneur exprimée en 10^{-6}.

2. Mise en forme des échantillons, préparation de surface.

Les échantillons sont des plaquettes rectangulaires de 3 à 4 cm de longueur et de 1 à 1,5 cm de largeur. L'épaisseur varie selon les cas de 5/100e de millimètre à 2 millimètres. Après laminage, les éprouvettes sont polies électrolytiquement et recuites à 880 °C dans l'hydrogène pur et sec. Préparées peu de temps avant emploi, elles sont conservées en dessiccateur.

Dans un certain nombre d'expériences mettant en œuvre la diffraction des rayons X, nous avons dû oxyder des grands cristaux. Ceux-ci sont fabriqués par la méthode de l'écrouissage critique. Cette méthode, classique dans le cas d'un fer de pureté courante, nécessite certaines précautions dans le cas du fer de zone fondue (4). Le métal subit tout d'abord un fort laminage :

$$(h_0 - h/h_0 = 0{,}95),$$

suivi d'un recuit de 1 heure à 600 °C sous hydrogène. Nous obtenons ainsi des échantillons contenant environ 150 grains au millimètre carré. Dans ces conditions, un écrouissage par traction de 8 % suivi d'un recuit de 3 jours à 880 °C sous hydrogène provoque l'apparition de cristaux de 1 à 2 cm^2.

II. — MÉTHODE D'OXYDATION

Les échantillons sont oxydés dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau en proportions bien déterminées. Ce mélange est obtenu en faisant passer de l'hydrogène purifié dans un saturateur d'eau maintenu à la température voulue. A une température donnée du saturateur correspond un mélange oxydant bien défini et caractérisé par le rapport des pressions partielles P_{H_2O}/P_{H_2}. C'est ainsi que pour une pression totale de 760 mm de mercure, le rapport des pressions partielles passe de 0,7 à

8 lorsque la température du saturateur varie de 77 à 96,7 °C. Nous avons effectué nos oxydations à des températures généralement comprises entre 700 et 1 100 °C. Dans ces conditions, le mélange gazeux est oxydant dès que le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} est compris entre 0,5 et 0,8 (5).

1. Réalisation pratique. Précautions expérimentales.

La composition du mélange oxydant peut s'écarter notablement de la valeur théoriquement prévue si un certain nombre de précautions ne sont pas prises. Nous avons représenté dans la figure 1 le schéma de principe d'un appareil qui nous a donné entière satisfaction.

Un tube, bien isolé thermiquement, contient 80 cm³ d'eau distillée, volume maintenu automatiquement constant grâce à un apport contrôlé d'eau préchauffée. L'agitation du liquide est assurée par le passage de l'hydrogène à travers un verre fritté constituant le fond du tube. La température de l'eau est maintenue à la valeur voulue à ± 0,05 °C à l'aide d'une résistance spécialement bobinée sur le tube, insérée dans un circuit de régulation à compensation d'inertie thermique. Une vanne asservie à un débitmètre à capillaire permet de maintenir constant à 0,01 cm³/s près le débit de l'hydrogène à l'entrée du saturateur. Suivant les cas, ce débit est compris entre 1 et 10 cm³/s. A la sortie du saturateur, le mélange gazeux est conduit au tube laboratoire vertical par l'intermédiaire d'une tubulure soigneusement calorifugée

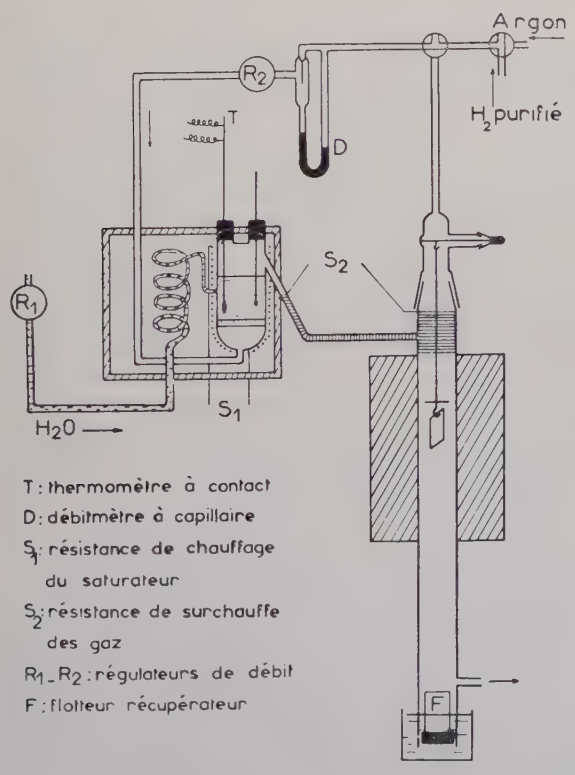

Fig. 1. — *Schéma de principe de l'appareil à oxydation ménagée.*

Tableau I

Eléments favorisant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer				
éléments	fer Armco	fer Electro	fer de zone fondue n° 1	fer de zone fondue n° 2
Ni*	590	350	50	0,5
Cu*	1 000	2,2	0,8	4,8
Zr		1	1,5	1
Mn	430	1	0,2	0,5
Cr		0,01	0,25	0,1
C	370	20 à 30	7 à 8	14
N*		11	7	

Autres éléments				
éléments	fer Armco	fer Electro	fer de zone fondue n° 1	fer de zone fondue n° 2
Mo		49	9	5
Al	76	7	2	
Si	500	1		
W		0,3	0,2	0,03
Co*	250	0,1	0,4	0,25
O	400	50	10-11	3
S*	260	15	4	
P	70	1 à 2	0,02	
Cl*		900	0,2	
As*	280	0,03	0,001	0,002

N.B. — L'ensemble des éléments qui ne figurent pas dans ce tableau a une teneur globale inférieure à 10^{-6}. (Sauf dans le cas du fer Armco.)

— le fer de zone fondue n° 2 a subi une purification préalable par extraction à l'éther du chlorure de fer et électrolyse.

* Eléments moins oxydables que le fer dans les conditions utilisées.

et chauffée à une température supérieure à celle du saturateur. A la sortie du tube laboratoire, les gaz sont acheminés vers l'extérieur à travers un système permettant de rendre la pression totale des gaz à peu près indépendante des variations de la pression atmosphérique. Enfin, la zone réactionnelle du tube laboratoire est maintenue à une température constante à ± 0,5 °C et le gradient de température y est inférieur à 0,5 °C par centimètre.

2. Processus opératoire.

Les échantillons maintenus tout d'abord dans le haut du tube laboratoire sont descendus dans la zone réactionnelle lorsque celle-ci se trouve dans les conditions expérimentales désirées. L'arrêt de l'oxydation peut s'effectuer par trempe à l'eau. Dans ce cas, un système de récupération de l'échantillon empêche celui-ci de se déformer au cours de sa chute. L'oxyde obtenu est alors le protoxyde pur. L'oxydation peut également se terminer par un refroidissement lent, en 7 heures environ, soit dans le mélange oxydant, soit dans un gaz inerte purifié. Dans ce cas, le protoxyde a le temps de se décomposer entièrement en fer et en magnétite.

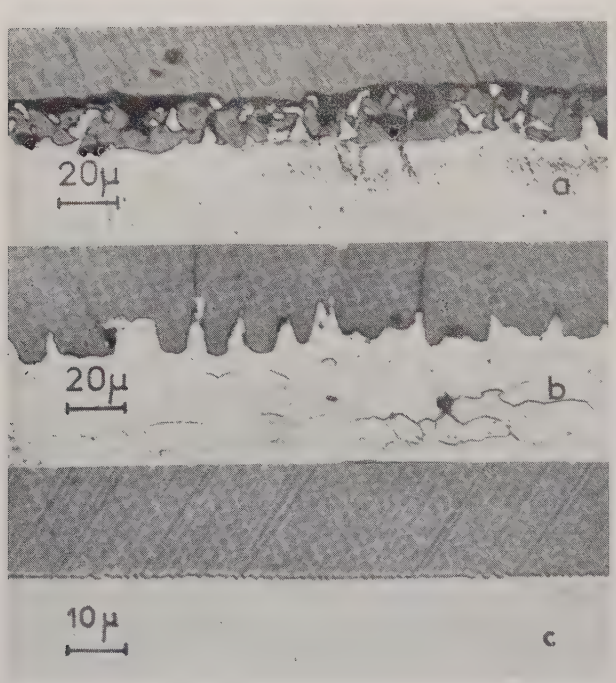

Fig. 2. — *Aspect caractéristique de l'interface après* 2 h *d'oxydation à* 850 °C. $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$.

a) *Fer électrolytique fondu sous hydrogène.*
b) *Fer électrolytique.*
c) *Fer de zone fondue.*

III. — LA ZONE INTERFACIALE

L'observation révèle que le métal et l'oxyde peuvent subir des modifications de structure au voisinage de l'interface. Notre étude doit donc prendre en considération l'ensemble de ces régions perturbées et de l'interface proprement dit, ensemble que l'on peut appeler zone interfaciale.

1. Anomalies de l'interface.

Sifferlen a montré (1) et nous avons nous-mêmes constaté que la morphologie de l'interface est particulièrement sensible à la présence dans le métal d'une faible quantité d'impuretés. C'est ainsi que dans le cas d'un fer électrolytique, Sifferlen a constaté la présence d'anomalies de grandes dimensions dont l'amplitude varie de 10 à 40 µ selon la durée et la température du recuit préalable sous hydrogène. Par contre, si l'oxydation est effectuée sur du fer de zone fondue, l'interface ne présente plus que des anomalies de l'ordre du micron régulièrement espacées avec une période de 1 à 5 µ (fig. 2 *c*). Dans cette étude, nous essayerons de déterminer les facteurs qui provoquent l'apparition de ces différents types d'anomalies. En particulier, il est important de vérifier si les anomalies qui subsistent dans le cas du fer de zone fondue sont dues à l'influence de traces ultimes d'impuretés ou si elles traduisent l'influence d'autres défauts.

2. Modifications de la structure cristalline de part et d'autre de l'interface.

Il est courant d'observer que la pellicule de protoxyde formée sur un fer de pureté courante est constituée de deux couches. La couche externe est la plus importante, elle est constituée de grands cristaux basaltiques. Par contre, au contact de l'interface, se trouve une couche poreuse d'oxyde à petits cristaux (fig. 2 *a*). Ce phénomène semble assez général et plusieurs explications en ont été fournies. Certains voient là l'influence d'un enrichissement en impuretés de la zone interfaciale qui modifierait la plasticité de l'oxyde (1). A. Dravnieks et H. McDonald pensent que la formation de cette couche poreuse est le résultat de l'élimination des lacunes laissées par la diffusion des ions Fe^{2+} vers l'interface externe. Ces lacunes coalesceraient à l'interface sous forme de cavités et l'oxydation se poursuivrait par diffusion gazeuse de l'oxygène à travers ces pores (6). L'étude de la formation de cette couche à petits cristaux est un point important de notre étude; en effet, nous avons constaté une liaison directe entre ces petits cristaux et certaines anomalies de l'interface.

Le métal proche de l'interface subit également une déformation : toujours dans le même travail, Sifferlen (1) a constaté l'apparition, au contact de l'interface, d'une couche métallique à « cristallisation confuse ». Cette couche, importante et facilement visible dans le cas du fer Armco où elle coïncide avec la zone d'enrichissement en impuretés, n'est observable qu'à l'aide de la microscopie électronique dans le cas des métaux très purs. Dans ces conditions, en effet, cette couche peut avoir moins de 1 µ d'épaisseur. Ce phénomène n'est visible qu'au début de l'oxydation et lorsque les conditions opératoires sont telles que la vitesse d'oxydation est élevée. Sifferlen constate une liaison entre cette couche et les grandes anomalies de l'interface et il attribue sa formation, dans le cas des fers très purs, à l'interaction des défauts de structure, dislocations et lacunes, produits par l'oxydation. Nous montrerons à l'aide de la microscopie électronique en transmission que ce mécanisme n'est qu'en partie exact.

3. Influence des défauts sur la morphologie de l'interface.

Dans le cas de l'oxydation d'un monocristal de fer parfait et idéalement pur, l'interface devrait, tout au moins loin des bords, être parfaitement parallèle à la surface initiale et exempt d'anomalie. En pratique, le métal le plus pur contient toujours des impuretés qui, par le mécanisme de ségrégation à l'interface, peuvent atteindre des concentrations non négligeables. Par ailleurs, les interactions diverses entre les phases en présence peuvent entraîner la formation de défauts de structure. L'accumulation de ces diverses imperfections dans la zone interfaciale a au moins deux conséquences. D'une part, elle peut provoquer une modification plus ou moins grande de la cinétique générale d'oxydation, phénomène déjà signalé dans le cas du fer Armco (1). D'autre part, elle est à l'origine de l'apparition d'hétérogénéités de structure et de composition régulièrement réparties le long de l'interface. Ces hétérogénéités sont susceptibles de modifier localement la vitesse d'oxydation et donc de créer des irrégularités à l'interface. Un des buts de cette étude sera donc de déterminer la nature des défauts et des hétérogénéités qui apparaissent dans la zone interfaciale au cours de l'oxydation.

IV. — MÉTHODES D'ÉTUDE

1. Examens micrographiques.

Les anomalies de l'interface sont à l'échelle de un à quelques microns, elles sont donc justifiables de la microscopie optique classique. Cette technique sera d'ailleurs irremplaçable dans la recherche des liens qui existent entre les irrégularités de l'interface et les modifications structurales de la zone interfaciale.

Nous avons surtout examiné la section de l'échantillon oxydé maintenu sur la tranche grâce à un enrobage. Comme matière d'enrobage, nous avons utilisé des résines polymérisables à froid telles que les araldites ou le stratyl. Ces résines présentent l'avantage sur l'enrobage classique dans l'alliage de Wood de mieux préserver l'interface enrobage-oxyde au cours du polissage. Ceci est précieux lorsqu'il s'agit de mesurer micrographiquement l'épaisseur de la pellicule d'oxyde. Le polissage mécanique doit être particulièrement soigné. Pour le polissage final, une suspension d'alumine 24 heures nous a donné entière satisfaction.

Afin de révéler les détails structuraux, nous avons utilisé, dans le cas de l'oxyde, l'acide chlorhydrique N/20 et le nital (2 % d'acide nitrique dans l'alcool éthylique) et dans le cas du fer, le nital et le picral (5 % d'acide picrique dans l'alcool éthylique).

Au cours de nos recherches, il devint nécessaire de mesurer avec précision l'enrichissement en impuretés au voisinage de l'interface. Ces délicates mesures ont pu être effectuées grâce à la microsonde électronique de Castaing. Une mise au point récente concernant la microanalyse quantitative par sonde électronique peut être trouvée dans la littérature (7).

2. Utilisation de la microscopie électronique en transmission.

Nous attendons de la microscopie électronique qu'elle nous renseigne sur la nature des défauts créés par l'oxydation et sur les interactions de ces défauts. Nous ne pouvons ici rappeler les théories de la formation de l'image des défauts. Les références 8 à 11 permettent de faire le point actuel sur la question. Il convient cependant de se souvenir qu'une déformation localisée du réseau ou une rupture de périodicité des plans atomiques perturbera la réflexion des ondes électroniques et donnera naissance à un phénomène de contraste qui sera « l'image » du défaut. L'observation simultanée de l'image électronique et du cliché de microdiffraction qui lui est associé est une source de renseignements du plus haut intérêt. En particulier, nous pourrons ainsi mesurer la désorientation de certaines plages consécutives, déterminer les plans cristallins dans lesquels se rassemblent certaines imperfections, connaître la nature des phases étrangères, etc.

L'utilisation de la microscopie électronique est liée à la possibilité d'obtenir des lames suffisamment minces pour qu'elles soient transparentes aux électrons. La méthode adoptée consiste à partir d'échantillons dont l'épaisseur est de l'ordre de 10/100e de millimètre et à réduire cette épaisseur à moins de 3 000 Å grâce à une méthode électrolytique (12). La technique se complique ici du fait qu'il nous faut réaliser la lame mince à plus ou moins grande distance de l'interface. Une autre complication provient de ce que, dans un échantillon peu épais, certains phénomènes prennent une importance qu'ils n'ont pas dans les échantillons massifs. En particulier, la répartition des contraintes de part et d'autre de l'interface n'est pas la même. Aussi devrons-nous effectuer des expériences de comparaison sur des échantillons plus épais : dans ce cas, un pré-amincissement sera nécessaire, nous nous adresserons alors à une méthode chimique. Nous décrirons plus longuement au début du chapitre III la technique d'amincissement utilisée.

3. Mesure de la désorientation cristalline à l'aide de la diffraction des rayons X.

La microscopie électronique se prête mal à la comparaison de deux états voisins qui ne diffèrent que par le nombre des défauts. D'une part, il semble qu'une bonne partie de ces défauts disparaisse au cours de l'amincissement (13) et d'autre part, les méthodes de comptage qui conduisent à la mesure de la densité des défauts supposent en général une répartition homogène, sans orientation privilégiée. Nous verrons que dans la zone interfaciale, cela est loin d'être le cas. Par contre, la présence de dislocations dans un réseau provoque une courbure des plans cristallins. Cette courbure est visible à l'aide des rayons X, elle se traduit en effet par un

élargissement des taches de Laue. Les rayons X peuvent ainsi nous permettre de suivre la déformation du réseau métallique sous l'action de la couche d'oxyde. Afin d'obtenir une bonne précision, nous avons oxydé des grands cristaux de fer préparés par écrouissage critique et nous avons utilisé la méthode de Guinier-Tennevin (14). Cette méthode est basée sur la focalisation à grande distance des taches de Laue. Dans ces conditions, une désorientation cristalline de 1 mn d'arc se traduit par l'apparition d'une tache de Laue de 0,3 mm de large. Nous verrons qu'après oxydation, la largeur de la tache atteint plusieurs centimètres. Cette méthode peut également donner des renseignements sur la répartition des dislocations. En effet, une variation de la densité des défauts se traduit par des modifications locales de l'intensité de la tache. Mais avec l'appareil que nous utilisons, une sous-structure ne sera décelable que si les blocs existants ont des dimensions excédant 70 à 100 μ.

CHAPITRE II

ACTION DE LA COUCHE D'OXYDE SUR LA STRUCTURE DU MÉTAL

Des défauts de structure peuvent apparaître dans la zone interfaciale lorsque des interactions mécaniques prennent naissance entre le métal et l'oxyde. L'existence de telles contraintes a déjà été mise en évidence dans le cas de l'oxydation du fer : c'est ainsi que Engel et Wever (15), oxydant des spirales de fer mince dans l'oxygène, ont trouvé que sous l'action de contraintes, le nombre de spires augmente au cours de l'oxydation. Sifferlen (1), pour sa part, a constaté que l'oxydation provoque la courbure d'une feuille mince de fer de zone fondue. La présence de la couche d'oxyde doit donc entraîner une modification structurale du métal, ce qui est susceptible de favoriser la naissance d'anomalies à l'interface. Dans ce chapitre, nous avons étudié ce phénomène à l'aide de la diffraction des rayons X. Grâce à l'emploi de fers très purs, la présence de défauts à l'interface a pu également être révélée par micrographie optique alors qu'elle était totalement masquée par les impuretés au cours de l'oxydation des métaux de pureté courante.

I. — ENRICHISSEMENT DU MÉTAL EN DÉFAUTS DE STRUCTURE

1. Mise en évidence par rayons X de la déformation du métal.

La comparaison des diagrammes de Laue obtenus sur un monocristal de fer avant et après oxydation révèle que le réseau métallique a subi une altération au cours de l'opération : en effet, après oxydation, les taches de Laue présentent de l'astérisme caractéristique d'une déformation. Nous avons alors envisagé d'utiliser ce phénomène afin d'étudier l'action de la couche d'oxyde sur la structure du métal (16). Pour obtenir une meilleure précision, nous nous sommes servi de taches de Laue focalisées à grande distance selon la technique de Guinier-Tennevin (14).

Le processus expérimental est le suivant : des éprouvettes de fer Armco et de fer de zone fondue de 30/100e de millimètre d'épaisseur contiennent des grands cristaux formés par écrouissage critique. Ces échantillons sont oxydés à 800 °C et 850 °C dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau dont le rapport des pressions partielles P_{H_2O}/P_{H_2} est égal à 2,25. Après un refroidissement lent, la largeur des taches de Guinier-Tennevin est mesurée ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde.

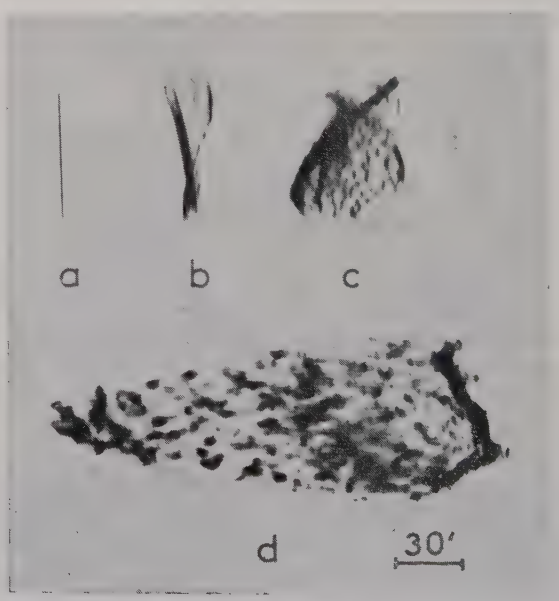

Fig. 3. — *Elargissement des taches de Laue dans le cas du fer Armco oxydé à 800 °C.*

a) *Avant oxydation.*
b, c, d) *Après 1 heure, 2 heures et 3 heures d'oxydation.*

Afin d'éliminer l'influence de la forme de l'éprouvette, les plans réflecteurs choisis sont toujours situés de la même façon par rapport aux axes de symétrie des échantillons. En effet, dans le cas du fer Armco, la désorientation des plans en zone avec l'axe transversal est presque deux fois plus petite que celle des plans en zone avec l'axe longitudinal (axes 1 et 2 représentés dans la fig. 7). Pratiquement, nous avons utilisé des plans inclinés d'environ 10 degrés sur le faisceau de rayons X et en zone avec les axes 1 et 2. En outre, la diffraction des rayons X est effectuée sur des cristaux d'orientation voisine dont les dimensions sont du même ordre de grandeur : environ 2 cm^2 pour le fer Armco et 1 cm^2 pour le fer de zone fondue.

Dans ces conditions, nous constatons que la désorientation du réseau, initialement de l'ordre de la minute

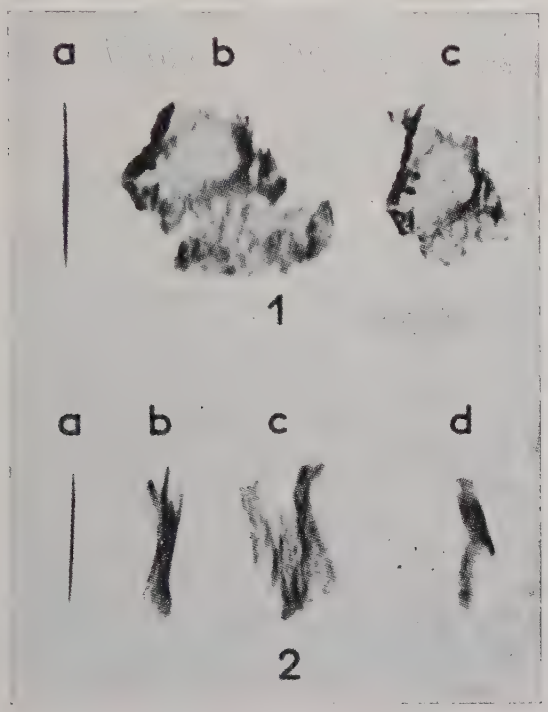

Fig. 4. — *Effet de la dissolution de l'oxyde sur la largeur des taches*
1-a) et b) *Avant et après oxydation.*
c) *Après dissolution totale de l'oxyde.*
2-a) et b) *Avant et après oxydation.*
c) *Après dissolution de l'oxyde sur une face de l'échantillon.*
d) *Après dissolution de l'oxyde sur l'autre face.*

d'arc, augmente rapidement avec la durée de l'oxydation (fig. 3). La forme des taches rappelle celle du cristal utilisé et leur largeur reste sensiblement la même lorsque l'on enlève du métal par dissolution électrolytique. Ces deux observations révèlent que, dans les conditions opératoires utilisées, la déformation s'étend rapidement à tout le cristal d'une façon pratiquement homogène.

2. Effet lié à la dissolution de l'oxyde.

En éliminant la couche d'oxyde par dissolution chimique, nous avons observé une diminution brutale de la

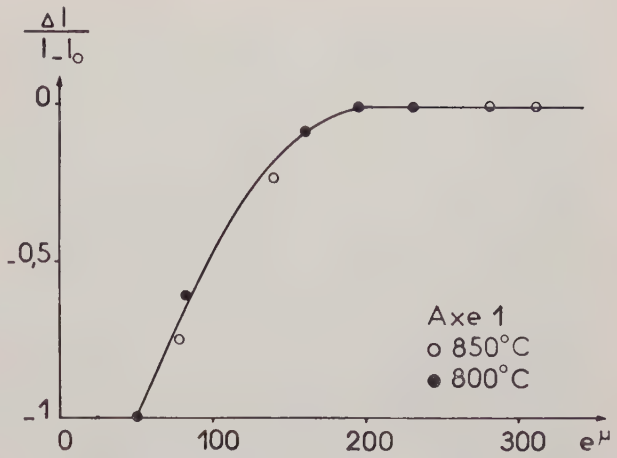

Fig. 5. — *Effet de la dissolution de l'oxyde sur la largeur des taches.*
$l-l_0$ *est l'augmentation de la largeur de la tache produite par l'oxydation.*
Δl *sa diminution liée à la dissolution de l'oxyde.*
En abscisse figure l'épaisseur totale de l'oxyde formé.

largeur des taches de Laue (fig. 4-1). L'importance relative de ce phénomène est très grande au début de l'oxydation, elle diminue ensuite rapidement. C'est ainsi que la déformation du réseau métallique est entièrement élastique tant que l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde reste inférieure à une trentaine de microns. Elle devient pratiquement irréversible lorsque cette épaisseur dépasse 100 μ (fig. 5).

Un effet anormal lié à la dissolution de l'oxyde a été mis en évidence pour la première fois par Barrett (17). L'explication qu'il en a donné repose sur l'élimination de dislocations antérieurement bloquées à l'interface par la couche d'oxyde. Nous ne pensons pas que cette explication soit applicable au cas présent; en effet, en enlevant l'oxyde seulement sur une face de l'échantillon, nous avons constaté qu'il pouvait en résulter soit une diminution de la largeur des taches, soit au contraire, une forte augmentation (fig. 4-2). Nous pensons donc que cet effet est provoqué par une petite flexion élastique du cristal sous l'action d'une différence d'épaisseur des couches d'oxyde de part et d'autre de l'échantillon. En effet, cette différence d'épaisseur est souvent relativement importante au début de l'oxydation.

3. Etude de l'action de l'oxyde sur le métal. Influence de la pureté.

La largeur d'une tache de Guinier-Tennevin représente la désorientation réticulaire autour d'un axe déterminé. Nous avons mesuré cette désorientation dans le cas d'échantillons oxydés pendant des temps croissants. Le tableau II et les courbes de la figure 6 résument les résultats obtenus dans le cas de l'axe 1 lorsque l'épaisseur de l'oxyde augmente. La désorientation maximale $(\alpha - \alpha_0)$ apportée au réseau par l'oxydation est exprimée en radian. La mesure en est faite après dissolution de la couche d'oxyde, donc après disparition de la déformation purement élastique. Dans une première publica-

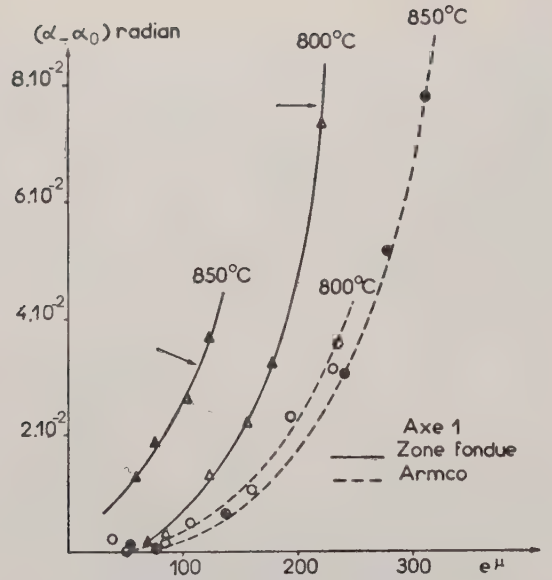

Fig. 6. — *Evolution de la désorientation maximale en fonction de l'épaisseur totale de l'oxyde. Les flèches signalent l'apparition de la déformation macroscopique des échantillons.*

tion, nous n'avions pas tenu compte de cet effet, aussi les courbes précédemment publiées (18) diffèrent-elles légèrement de celles de la figure 6, tout au moins pour les faibles épaisseurs d'oxyde. Quant à l'épaisseur totale de l'oxyde, nous l'avons déduite de l'épaisseur de métal consommé en supposant le coefficient d'expansion de FeO égal à 1,7. L'épaisseur totale de l'oxyde est alors obtenue à ± 5 μ près.

La figure 6 laisse apparaître les résultats suivants : tant qu'une certaine épaisseur critique d'oxyde n'est pas

TABLEAU II

	Fer de zone fondue		Fer Armco	
	e (μ)	$\alpha - \alpha_0$	e (μ)	$\alpha - \alpha_0$
Oxydations à 800 °C	70	$0{,}18.10^{-2}$	39	$0{,}22.10^{-2}$
	85	$0{,}32.10^{-2}$	50	0,0
	124	$1{,}30.10^{-2}$	84	$0{,}15.10^{-2}$
	155	$2{,}20.10^{-2}$	108	$0{,}45.10^{-2}$
	178	$3{,}24.10^{-2}$	160	$1{,}03.10^{-2}$
	220	$7{,}33.10^{-2}$	194	$2{,}29.10^{-2}$
			230	$3{,}12.10^{-2}$
			233	$3{,}57.10^{-2}$
Oxydations à 850 °C	59	$1{,}30.10^{-2}$	55	$0{,}12.10^{-2}$
	77	$1{,}84.10^{-2}$	77	$0{,}04.10^{-2}$
	104	$2{,}66.10^{-2}$	139	$0{,}60.10^{-2}$
	124	$3{,}69.10^{-2}$	240	$3{,}06.10^{-2}$
	170	$3{,}96.10^{-2}$	279	$5{,}13.10^{-2}$
			310	$7{,}78.10^{-2}$

atteinte, l'oxydation n'apporte aucune perturbation au réseau du métal. Les contraintes sont alors relâchées par la seule déformation de l'oxyde. Cette épaisseur critique étant atteinte, le métal se déforme d'autant plus que sa pureté est plus élevée et l'épaisseur d'oxyde plus grande. C'est ainsi qu'après la formation de 100 μ d'oxyde à 850 °C, la désorientation réticulaire dans le cas du fer de zone fondue, est environ treize fois plus grande que celle obtenue avec le fer Armco.

L'épaisseur critique, au-delà de laquelle apparaît une désorientation des plans réflecteurs, varie selon la température de l'oxydation et la pureté du métal. Dans le cas du fer de zone fondue, l'épaisseur critique moyenne de la couche d'oxyde est environ de 30 μ à 800 °C, elle tombe à une valeur négligeable à 850 °C. Ceci n'est pas le cas avec le fer Armco, la température semble alors avoir peu d'effet sur la valeur de l'épaisseur critique. Pour une même épaisseur d'oxyde, la désorientation est même légèrement plus grande à 800 °C qu'à 850 °C. Il est difficile de se prononcer avec certitude sur ce point car l'écart entre les deux courbes est de l'ordre de grandeur de l'erreur commise sur la mesure des épaisseurs. Toutefois, nous pensons que l'action de la température sur la plasticité du métal est ici compensée par un enrichissement en impuretés plus important au cours de l'oxydation. Nous verrons en effet ultérieurement que la ségrégation des impuretés à l'interface s'oppose à la déformation du métal.

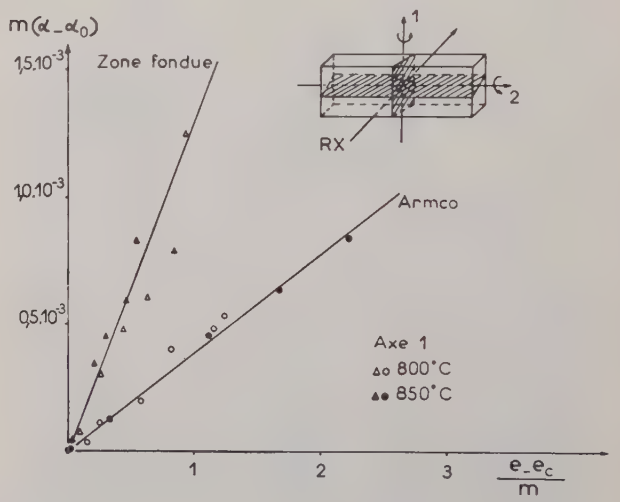

Fig. 7. — *La quantité* $m(\alpha - \alpha_0)$ *croît en même temps que le nombre de dislocations introduites dans un cristal de* 1 cm^2. *La température n'a qu'une influence limitée dans le domaine étudié.*

Nous avons pensé qu'il était intéressant de présenter ces résultats d'une façon différente. En effet, la déformation du cristal correspond à l'introduction dans le réseau d'un certain nombre de dislocations. Nous avons considéré que la quantité $mS(\alpha - \alpha_0)$ où mS est le volume du cristal d'épaisseur m et $(\alpha - \alpha_0)$ la désorientation maximale apportée au réseau devait croître approximativement de la même façon que le nombre de défauts. Nous avons alors suivi l'accumulation des défauts en

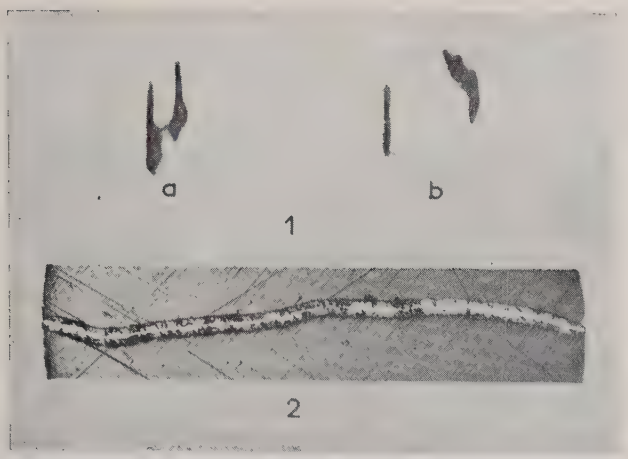

Fig. 8. — *Désorientation relative de deux cristaux d'un même échantillon au début de l'oxydation.*

1 a) *Taches de Laue voisines avant oxydation.*
1 b) *Après* 10 mn *d'oxydation à* 850 °C.
2) *Déformation macroscopique de l'échantillon après* 3 h *d'oxydation (échantillon observé sur la tranche.* × 1,5.).
(*Réduction de* 1/5 *à la reproduction.*)

fonction du rapport $(e - e_c)/m$. Ceci parce que nous avons constaté que la désorientation augmente lorsque l'épaisseur totale de l'oxyde dépasse l'épaisseur critique e_c et que l'action de la couche d'oxyde est d'autant plus énergique qu'elle s'exerce sur une épaisseur m de métal plus faible. La figure 7 révèle que les points obtenus s'alignent approximativement sur des droites dans tout l'intervalle d'utilisation de la méthode. Nous pouvons en déduire qu'au début de l'oxydation, la désorientation en radian est pratiquement donnée par la relation :

$$(\alpha - \alpha_0) = K \frac{e - e_c}{m^2} \qquad [1]$$

K varie peu avec la température mais décroît lorsque la teneur en impuretés augmente. Pour le fer Armco, la valeur de K en c.g.s. est de l'ordre de 3.10^{-4}. Elle est environ quatre fois plus forte dans le cas du fer de zone fondue. Un recuit suffisamment long effectué après dissolution de la couche d'oxyde permet de polygoniser complètement les échantillons. Les sous-grains formés dans le fer Armco sont alors toujours plus grands que ceux qui apparaissent dans le fer de zone fondue. Cette observation confirme que les dislocations introduites dans le fer sous l'action de la couche d'oxyde sont d'autant plus nombreuses que le métal est plus pur.

Dans le cas du fer de zone fondue, la déformation des cristaux de l'échantillon est accompagnée d'une modification de leur orientation relative. C'est ainsi que des plans cristallins appartenant à des cristaux différents donnent parfois des taches de Laue voisines sur le diagramme. Quelques minutes d'oxydation suffisent pour modifier l'écartement de ces taches (fig. 8). Pour des durées d'oxydation assez longues, cette désorientation devient visible à l'œil nu et l'échantillon se déforme fortement. Ce phénomène ne s'observe pas dans le cas des fers moins purs. Il faut également noter que cette déformation macroscopique n'apparaît pratiquement pas si l'oxydation est effectuée à l'air ou dans le domaine de stabilité du fer γ. Enfin, elle est peu prononcée si l'échantillon est oxydé après un fort écrouissage par laminage.

4. Influence de la dimension des cristaux du métal.

Le nombre des défauts introduits dans le métal dépend beaucoup de la taille des grains de l'échantillon. La désorientation est en effet d'autant plus grande que les cristaux métalliques sont plus nombreux (fig. 9). Cette influence des joints de grains est confirmée par des observations que nous avons faites par ailleurs au microscope électronique.

II. — POLYGONISATION SUPERFICIELLE DU MÉTAL

1. Mise en évidence d'une sous-structure après oxydation.

Les défauts de structure sont introduits dans le métal à haute température, ils doivent donc s'arranger plus ou moins rapidement en parois. C'est effectivement ce que révèle l'examen micrographique du fer de zone fondue après dissolution de l'oxyde et attaque au picral (fig. 10). Ce métal de haute pureté apparaît ainsi polygonisé après 15 mn d'oxydation à 850 °C, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde étant alors d'une trentaine de microns. La sous-structure d'abord localisée au voisinage de l'interface, tend ensuite très rapidement à envahir toute la masse du métal. Cette polygonisation du fer de zone fondue ne peut être mise en évidence à l'aide des rayons X car les sous-grains ont des dimensions inférieures à 20 μ et les taches de Laue restent floues.

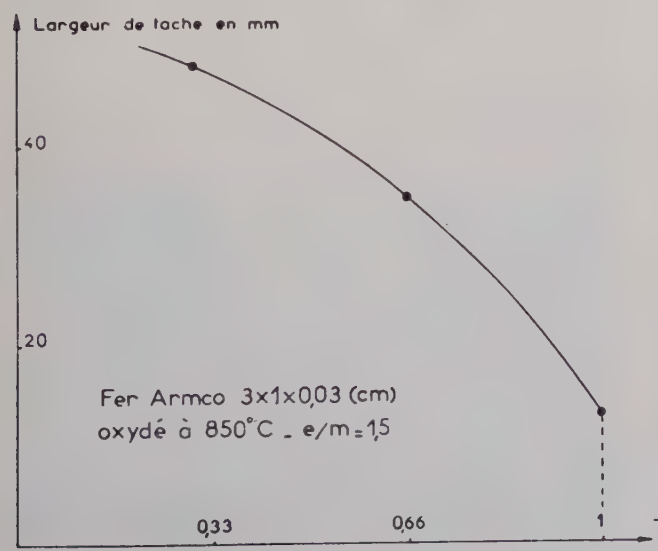

Fig. 9. — *Influence de la taille des grains sur la déformation.*

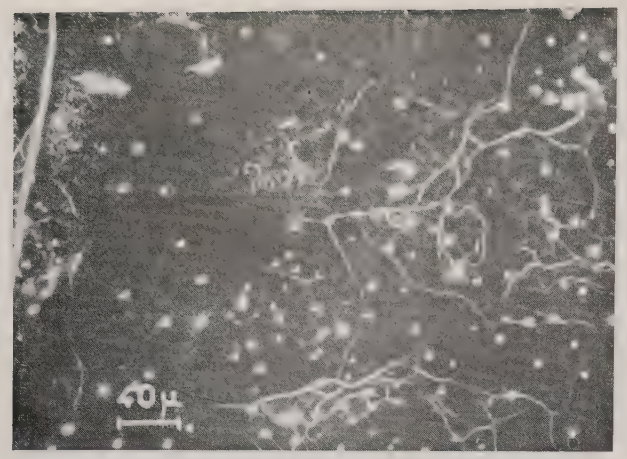

Fig. 10. — *Sous-structure observée dans le fer de zone fondue après 1 h d'oxydation à 800 °C. Examen en fond noir.*

Nous n'avons pas pu observer cette polygonisation dans le cas des fers moins purs. Cependant, comme le révèle la figure 3, les taches de Laue obtenues dans le cas du fer Armco sont plus ou moins ponctuées : dans ce métal existe donc une sous-structure grossière, totalement invisible au microscope optique et dont les dimensions sont de l'ordre d'une centaine de microns.

2. Influence des impuretés métalloïdiques sur ces phénomènes.

Dans le cas des fers moins purs que le fer de zone fondue et dans nos conditions expérimentales, la polygonisation n'a pas le temps d'apparaître. De même, nous n'avons jamais pu obtenir le flambage des feuilles de fer Armco ou de fer électrolytique. Ceci est probablement en relation avec l'existence de ruptures dans l'oxyde, ruptures que nous n'avons jamais observées avec les éprouvettes de fer de haute pureté.

La comparaison de la pureté de nos fers laisse penser que la différence de comportement observée est due pour une grande part aux impuretés métalloïdiques. Nous avons donc éliminé en grande partie les impuretés métalloïdiques du fer électrolytique en lui faisant subir une fusion sous hydrogène. Nous avons retrouvé alors un comportement sensiblement identique à celui du fer de zone fondue : les cristaux sont polygonisés et il est même possible d'obtenir le fluage d'éprouvettes suffisamment minces.

3. Influence de l'épaisseur initiale des échantillons.

L'augmentation de l'épaisseur de l'éprouvette a le même effet qu'une baisse de la pureté : la polygonisation tend à se localiser au voisinage immédiat de l'interface et il faut une épaisseur d'oxyde plus grande pour la faire apparaître. C'est ainsi que pour une éprouvette de 60 /100e de millimètre d'épaisseur, la polygonisation créée au cours de l'oxydation n'est pas encore apparue après 8 heures d'oxydation à 850 °C. Au contraire, 5 à 6 mn suffisent pour provoquer un fluage important accompagné de polygonisation dans le cas d'une éprouvette de 5/100e de millimètre d'épaisseur. La déformation du métal diminue donc rapidement dès qu'augmente son épaisseur. C'est bien ce que montre la forme de la relation [1]. Néanmoins, nous avons pu observer le flambage d'échantillons dont l'épaisseur initiale était supérieure à 1 mm.

III. — SUR L'ORIGINE DES DISLOCATIONS INTRODUITES DANS LE MÉTAL

1. Mise en évidence de deux sortes de contraintes.

La polygonisation observée peut apparaître pendant l'oxydation ou lors du refroidissement ultérieur. Pour préciser ce point nous avons opéré de la façon suivante :

Des éprouvettes de fer de zone fondue de 30/100e de millimètre d'épaisseur sont oxydées dans un mélange hydrogène-vapeur d'eau dont le rapport des pressions partielles est égal à 5. Les échantillons sont oxydés deux par deux, l'un d'entre eux est trempé à l'eau glacée après oxydation alors que l'autre revient à l'ambiante en un peu plus de 6 heures. Dès la première heure d'oxydation à 850 °C, les échantillons, qu'ils soient trempés ou refroidis lentement, présentent un fluage accompagné de polygonisation. Les contraintes qui donnent ces sous-grains visibles après trempe apparaissent donc avant le refroidissement. La sous-structure observée est surtout visible dans les zones fortement déformées macroscopiquement. Nous avons cherché à retarder l'apparition de cette sous-structure en opérant à température plus basse. C'est ainsi qu'après 3 heures d'oxydation à 800 °C, les éprouvettes trempées ne présentent ni fluage ni polygonisation. Par contre, des sous-grains sont visibles dans les échantillons oxydés 30 minutes puis trempés après 2 heures de refroidissement lent. Cette sous-structure est donc apparue pendant les 2 heures de refroidissement. Elle n'est pas liée à la déformation macroscopique de l'éprouvette. Ces expériences montrent donc que le métal est soumis à l'action de contraintes diverses; en premier lieu agissent des contraintes créées au cours même de l'oxydation, en second lieu des contraintes liées au refroidissement.

2. Contraintes liées au refroidissement.

Elles sont dues à l'existence, pendant le refroidissement, d'un interface séparant deux milieux de coefficient de dilatation thermique différent. Pour le couple Fe/FeO, les coefficients tirés de la littérature et cités par Tylecote (19) sont les suivants :

— pour le fer : 15.10^{-6} entre 0 et 700 °C;

— pour le protoxyde : $12{,}2.10^{-6}$ entre 100 et 1 000 °C.

Nos expériences ont montré que pour une éprouvette oxydée à 800 °C, un allongement relatif de l'oxyde par rapport au métal inférieur à 0,1 % au cours du refroidissement suffit à faire apparaître la polygonisation. Dans

le métal refroidi par trempe, la relaxation des contraintes ne peut s'opérer par polygonisation et des ondulations apparaissent à la surface du métal. Si la couche d'oxyde est suffisamment épaisse, des fissures peuvent même être créées (16). Cette observation révèle que les contraintes liées au refroidissement ne sont pas produites par la décomposition du protoxyde en dessous de 570 °C. En effet cette réaction de décomposition susceptible de provoquer une variation de volume ne se produit pas lorsque le refroidissement est suffisamment rapide (2).

3. Contraintes créées au cours de l'oxydation.

L'existence de contraintes créées au cours de l'oxydation est confirmée par les deux expériences suivantes, dans lesquelles nous avons fait disparaître l'interface métal-oxyde avant le refroidissement.

Deux éprouvettes de fer Armco donnant des taches de Laue fines sont oxydées à 850 °C. Au bout d'un certain temps le mélange oxydant est remplacé par de l'hydrogène. Après un recuit suffisamment long à la température de l'oxydation, le protoxyde est complètement réduit et les échantillons reviennent lentement à l'ambiante. A la fin de ce traitement les taches de Laue se sont élargies indiquant l'existence de contraintes antérieures à la réduction de l'oxyde. Ces taches ont un aspect différent de celui présenté dans la figure 3 : les stries sont ici bien individualisées et révèlent l'achèvement au cours du recuit de sous-grains d'environ 100 μ de large (fig. 11). Dans le tableau III nous avons résumé les conditions du traitement des deux échantillons et nous avons comparé la largeur des taches de Laue obtenues et celle qui apparaît dans le cas de deux éprouvettes oxydées dans des conditions identiques mais revenues à l'ambiante munies de leur couche d'oxyde. Cette comparaison indique que la déformation apportée par le refroidissement a été faible dans les deux cas.

Nous n'avons pas pu répéter cette expérience avec du fer de zone fondue : en effet, dès qu'un film mince de fer très pur apparaît à la surface de l'oxyde, la réduction de l'oxyde sous-jacent devient très difficile. Nous avons

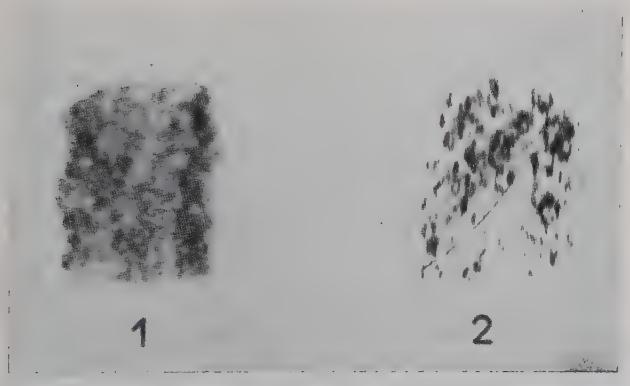

Fig. 11. — *Comparaison de l'aspect des taches de Laue selon que l'échantillon a subi* (n° 2) *ou non* (n° 1) *un recuit sous hydrogène avant le refroidissement (échantillons 1 et 2 du tableau III).*

TABLEAU III

Echantillon n°	1	2	3	4
Durée de l'oxydation	1 h 30	1 h 30	2 h	2 h
Durée du recuit sous hydrogène	0	120 h	0	200 h
Augmentation de largeur des taches Axe I	18 mm	17 mm	34 mm	39 mm

alors oxydé tout le métal d'une éprouvette de fer de zone fondue. L'oxyde ainsi obtenu présente une forte déformation macroscopique, déformation qui n'a pu se faire qu'avant la disparition totale du métal, donc au cours même de l'oxydation.

Contraintes thermiques d'origine expérimentale :

Par suite de la différence des coefficients de dilatation thermique du métal et de l'oxyde, des contraintes doivent se développer à l'interface lorsque la température de l'oxydation subit une modification. Il est difficile d'éviter l'apparition de telles contraintes :

C'est ainsi que la température du four oscille autour de sa température de consigne. Dans nos expériences, la température est maintenue constante à ± 0,5 °C. L'allongement relatif de l'oxyde par rapport au métal est alors bien inférieur à 10^{-3} %, ce qui devrait être plus faible que l'allongement à la limite élastique du métal.

La température d'une éprouvette mince doit s'élever au début de l'oxydation par suite de la mauvaise évacuation de la chaleur créée par la réaction chimique. Il y a là encore une source de contraintes. Mais ces contraintes doivent être maximales au début de l'oxydation (20), elles ne peuvent donc être responsables de l'évolution de la déformation observée dans la figure 6.

Une dissymétrie du chauffage est susceptible de provoquer une croissance plus rapide de l'oxyde sur une des faces de l'échantillon et par suite d'entraîner une déformation importante. Dans ces conditions le métal doit présenter une courbure de signe constant. Ce n'est pas le cas de nos échantillons fortement déformés qui présentent toujours un grand nombre de régions courbées de signe différent. Pour toutes ces raisons il ne nous semble pas que les phénomènes observés soient d'origine thermique.

Contraintes épitaxiales et contraintes de croissance :

De part et d'autre d'un interface, les plans atomiques tendent à être dans le prolongement les uns des autres. Les contraintes résultantes se condensent sous forme d'un réseau de dislocations (21) (22), mais l'épaisseur du métal et de l'oxyde touchés par la déformation reste toujours très faible. Les contraintes épitaxiales ne peuvent donc être seules à l'origine des phénomènes observés.

D'autre part, des contraintes de croissance apparaissent en général lorsqu'un oxyde à haut coefficient d'expansion croît grâce à la diffusion des anions vers l'interface métal-oxyde. Tel est le cas par exemple du zirconium (23). Or il est maintenant bien établi que l'oxydation du fer s'effectue grâce à la diffusion des cations vers la surface libre de l'oxyde, par conséquent le mécanisme d'apparition des contraintes reste encore obscur. Certains auteurs supposent que la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde n'est pas entièrement négligeable (24) (25) mais la vérification de cette hypothèse reste encore à faire.

IV. — CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Nous avons montré que sous l'action de la couche d'oxyde, des dislocations sont introduites dans le métal en nombre d'autant plus grand que la couche d'oxyde formée est plus épaisse. Deux facteurs importants régissent ce phénomène : épaisseur initiale de l'échantillon d'une part, pureté du métal d'autre part.

C'est ainsi que dans les conditions opératoires que nous avons utilisées, la perturbation s'étend rapidement à tout le métal dans le cas d'échantillons d'épaisseur initiale inférieure à 50/100e de millimètre. Dans le cas d'une épaisseur supérieure, la déformation tend à se localiser au voisinage immédiat de l'interface.

Dans un fer très pur tel que le fer de zone fondue, les défauts s'arrangent rapidement en parois et la couche métallique superficielle apparaît polygonisée. La taille des sous-grains ainsi créés est de l'ordre de 5 à 20 µ. Dans un fer de pureté courante, les impuretés agissent en diminuant le nombre des défauts introduits dans le métal, en freinant la polygonisation et en empêchant toute déformation macroscopique des échantillons. La taille des sous-grains qui finissent par apparaître dans certaines conditions est de l'ordre d'une centaine de microns.

Ainsi nous avons mis en évidence la formation d'une sous-structure dans le métal proche de l'interface. Ce phénomène est-il à l'origine des irrégularités de l'interface? Les sous-joints sont en effet susceptibles de favoriser localement l'oxydation, provoquant ainsi la naissance d'anomalies. Cependant nous avons constaté que les impuretés gênent la formation de la sous-structure alors qu'elles accélèrent au contraire l'apparition des irrégularités de l'interface. D'autre part, l'écartement des sous-joints, déduit de l'aspect des taches de Laue ou de l'observation micrographique est très nettement supérieur à la période des irrégularités (fig. 2 *c* et fig. 10). Ces deux remarques montrent qu'il est nécessaire de poursuivre cette étude avec une méthode bien plus fine permettant d'effectuer des observations à une échelle beaucoup plus petite.

CHAPITRE III

OBSERVATION DIRECTE DES IMPERFECTIONS CRÉÉES AU VOISINAGE DE L'INTERFACE

L'observation révèle que la couche métallique superficielle est perturbée sur une épaisseur d'autant plus grande que le métal oxydé est moins pur. Or nous venons de montrer que les impuretés métalloïdiques du métal modifient beaucoup le comportement des défauts de structure introduits dans la zone interfaciale : il était tentant d'attribuer l'existence de la couche perturbée à l'interaction de ces défauts et des impuretés. En effet, les interactions diminuent la mobilité des dislocations ce qui doit entraîner leur accumulation au voisinage de l'interface. Ces défauts pourraient alors créer une sous-structure qui, en favorisant localement l'oxydation, serait à l'origine des irrégularités de l'interface. Pour vérifier ou infirmer cette hypothèse il était nécessaire d'utiliser une méthode qui permette d'observer directement les imperfections de la couche métallique superficielle. La microscopie électronique en transmission s'imposait comme outil de choix dans cette étude.

I. — ÉLABORATION DES LAMES MINCES

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission nécessite l'obtention de lames minces dont l'épaisseur est inférieure à 3 000 Å. Nous avons donc mis au point une technique permettant d'amincir soit le métal soit l'oxyde au voisinage de l'interface. Lorsque la ségrégation des impuretés ou l'amplitude des anomalies est trop grande, l'amincissement devient excessivement délicat. Pour cette raison nous avons limité nos observations au cas d'échantillons peu oxydés. Ces derniers se présentent donc sous forme de plaquettes dont l'épaisseur initiale est généralement de 10/100e de millimètre, recouvertes d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur totale varie selon les cas de 20 µ à 150 µ.

1. Amincissement du métal proche de l'interface.

Après oxydation le protoxyde de fer est éliminé par dissolution dans l'acide chlorhydrique 0,5 N. Nous avons vérifié que la quantité de métal susceptible de passer en solution lorsque tout l'oxyde est dissous, est négligeable dans les conditions opératoires utilisées. Une des deux faces ainsi mise à nu est recouverte d'un vernis protecteur et l'éprouvette est amincie électrolytiquement par l'autre face. Le vernis qui nous a donné le plus de satisfactions est le polystyrolène en solution dans le toluène. L'amincissement est effectué en deux étapes : nous utilisons d'abord un mélange à 95 % d'acide acétique et à 5 % d'acide perchlorique, sous une tension de 38 à 40 volts avec une densité de courant de l'ordre de 0,2 A/cm^2. Nous terminons ensuite plus lentement en employant un bain 80-20 sous 15 à 20 volts avec une densité de l'ordre de 0,03 A/cm^2. La température du bain est maintenue entre 5 et 10 °C. Après dissolution du vernis et divers lavages dans l'acide acétique dilué, l'eau distillée et l'alcool méthylique, l'échantillon est prêt pour l'observation. Par cette méthode, il est également possible d'examiner le métal à quelque distance de l'interface : il suffit d'enlever la quantité voulue de métal par dissolution électrolytique avant de mettre le vernis protecteur. Lorsque l'épaisseur initiale de l'échantillon est nettement supérieure à 10/100^e de millimètre, nous avons effectué un pré-amincissement chimique dans un mélange à 50 % d'acide orthophosphorique et d'eau oxygénée à 110 volumes.

2. Amincissement de l'oxyde.

Nous avons utilisé une technique semblable pour amincir l'oxyde proche de l'interface : dans un premier temps, l'oxyde est éliminé sur une des faces de l'échantillon. Le métal est ensuite dissous dans le mélange à 50 % d'acide phosphorique et d'eau oxygénée, mélange qui est pratiquement sans action sur l'oxyde à la température ambiante. Enfin, la feuille d'oxyde résiduelle est protégée, côté interface, par du polystyrolène et l'amincissement s'effectue par l'autre face. Contrairement au métal, l'amincissement final utilise cette fois une méthode chimique : nous avons opéré soit à froid dans l'acide chlorhydrique 6 N, soit à chaud dans l'acide orthophosphorique ou dans un mélange à 25 % d'acide orthophosphorique et d'eau oxygénée.

II. — APPARITION DES DÉFAUTS DE STRUCTURE

Dans un premier temps, nous avons voulu éliminer le plus possible l'action des impuretés (18) (26). Pour cela nous avons utilisé du fer de très haute pureté préparé par zone fondue et nous l'avons oxydé à 800 °C dans un mélange peu oxydant : $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1{,}33$. La vitesse d'oxydation est alors suffisamment faible pour que

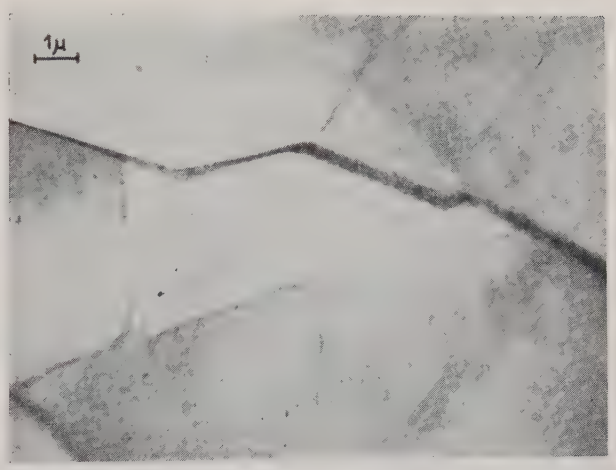

Fig. 12. — *Fer de zone fondue oxydé* 3 h 30 mn. *Aspect typique de la couche polygonisée à sous-grains imparfaits.*

l'enrichissement superficiel en impuretés soit pratiquement négligeable en première approximation.

1. Polygonisation superficielle du fer très pur.

Nous pouvons alors observer directement l'enrichissement du métal en dislocations. Après une courte période d'incubation, une couche polygonisée à sous-grains imparfaits se développe dans le métal (fig. 12). Au point de vue de l'apparition de ces défauts, l'oxydation peut se diviser en trois phases.

Pendant les 30 premières minutes de l'oxydation, l'action de la couche d'oxyde est négligeable. Seules apparaissent des dislocations courtes et parallèles entre elles. Ces dislocations peu nombreuses sont très mobiles pendant l'observation. Il ne peut donc s'agir que de défauts créés à basse température, probablement au cours du refroidissement. Il faut d'ailleurs remarquer que l'épaisseur totale de l'oxyde est ici inférieure à 40-50 μ; l'épaisseur critique que nous avons définie au chapitre précédent n'est donc pas encore atteinte.

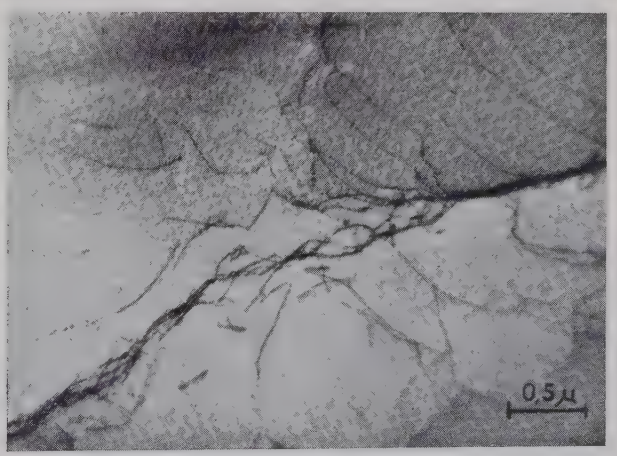

Fig. 13. — *Fer de zone fondue oxydé* 3 h. *Réseau en formation.*

La deuxième phase est très courte, elle correspond à l'apparition de la sous-structure : des réseaux bien structurés coexistent avec des réseaux en formation et des dislocations en paquet. Au bout d'une heure d'oxydation, la couche métallique superficielle apparaît complètement polygonisée. L'épaisseur totale de l'oxyde est alors de 60 à 80 μ. Il faut noter que les dislocations apparaissent surtout près des joints de grains; d'ailleurs, une diminution de la taille des cristaux accélère l'apparition et l'arrangement des défauts structuraux. Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus par rayons X (fig. 9).

Au cours de la troisième phase, la couche polygonisée envahit progressivement toute l'éprouvette. En même temps la taille des sous-grains augmente et passe de 1 μ pour une heure d'oxydation à 10-15 μ après 3 h 30. Mais les sous-grains restent toujours imparfaits et quelques réseaux continuent à se former (fig. 13). Au fur et à mesure que l'oxydation progresse, il devient de plus en plus difficile de résoudre les sous-joints en dislocations car leur plan tend à devenir perpendiculaire à l'interface (fig. 14). Cette dernière phase est accompagnée d'une déformation macroscopique de l'échantillon. Il est important de noter que cette sous-structure est visible même dans le cas où le refroidissement après oxydation s'effectue par trempe rapide à l'eau glacée.

Outre les dislocations, la microscopie électronique révèle l'existence d'un autre type de défauts : il apparaît en effet un phénomène de contraste sous forme de petites taches noires d'un diamètre de l'ordre de 100 Å (fig. 15). Ces défauts restent confinés au voisinage immédiat de l'interface. Il est probable qu'il s'agisse là d'une fine ségrégation d'impuretés sous forme de précipités semi-cohérents car la densité de ces défauts augmente avec la vitesse de l'oxydation. En opérant à 850 °C dans un mélange plus oxydant ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 2{,}2$), des précipités peuvent même apparaître sur les dislocations (26).

2. Polygonisation de l'oxyde.

Il était intéressant d'établir un parallèle entre la polygonisation de la couche métallique superficielle et la présence de sous-joints dans l'oxyde, phénomène mis en évidence au laboratoire il y a quelque temps déjà (27). L'observation au microscope électronique est ici rendue délicate par la décomposition du protoxyde qui survient plus ou moins rapidement au cours de l'observation. Cette décomposition débute de préférence sur les sous-joints ce qui entraîne leur disparition (fig. 16). Nous avons cependant pu constater qu'un certain nombre de différences essentielles existent entre la déformation du métal et celle de l'oxyde.

C'est ainsi que l'oxyde apparaît polygonisé dès le début de l'oxydation et cela quelle que soit la pureté du métal. La taille des sous-grains, de l'ordre de quelques microns, n'augmente que très légèrement au cours du temps, elle devient donc beaucoup plus faible que celle des sous-grains métalliques. Comme dans la couche métallique superficielle, les sous-joints de l'oxyde ont tendance à être perpendiculaires à l'interface; par contre, leur concentration n'augmente pas au voisinage du métal. D'ailleurs, nous n'avons décelé aucun enrichissement important en défauts à proximité de l'interface. Il apparaît bien des dislocations isolées relativement rectilignes, mais en faible quantité. Cette constatation montre bien que l'origine des irrégularités de l'interface doit être recherchée non dans l'oxyde mais dans la couche métallique superficielle.

III. — INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LA COUCHE MÉTALLIQUE SUPERFICIELLE

L'action des impuretés sur la couche métallique superficielle s'est révélée très complexe. Elles peuvent en effet diminuer la mobilité des défauts de structure issus de l'oxydation. Nous avons plus spécialement observé cette action dans le cas d'un fer électrolytique relativement riche en impuretés métalloïdiques. Elles peuvent également modifier localement les propriétés du métal ou sa structure cristalline grâce à leur ségrégation à l'interface. Pour

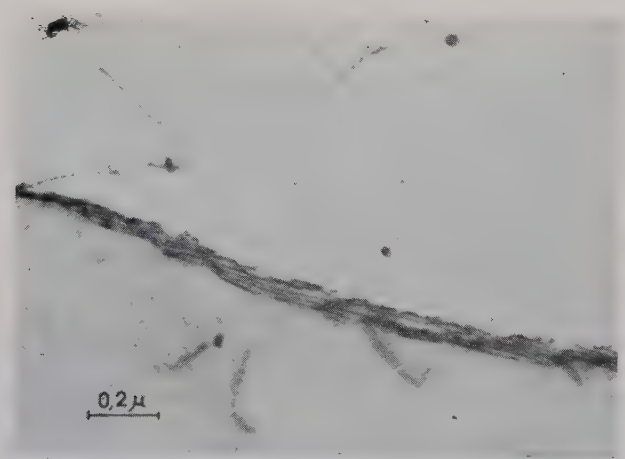

Fig. 14. — *Fer de zone fondue oxydé* 3 h. *Les sous-joints sont presque perpendiculaires à l'interface.*

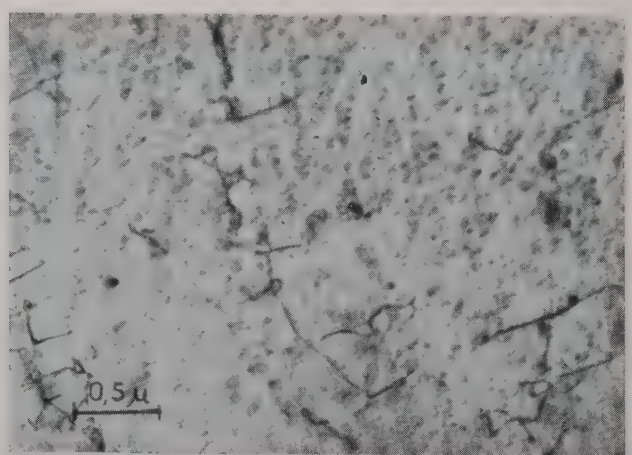

Fig. 15. — *Fer de zone fondue oxydé* 3 h 30 mn. *L'examen révèle une sursaturation en défauts ponctuels à proximité immédiate de l'interface.*

étudier commodément cet effet, nous avons augmenté la vitesse de l'oxydation et nous avons utilisé des échantillons de fer électrolytique et de fer Armco d'une épaisseur de 25/100e de millimètre. Enfin, aussi bien dans le cas du fer électrolytique que dans le cas du fer Armco, les impuretés facilitent la pénétration de l'oxygène dans le métal. Ce phénomène se traduit par la formation d'une couche riche en protoxyde à quelque distance de l'interface et par une oxydation interne plus profonde.

1. Interaction des défauts de structure et des impuretés.

Dans le cas du fer de zone fondue, les dislocations introduites dans le métal sous l'action de la couche d'oxyde sont très mobiles. En effet, elles s'arrangent très rapidement en parois pratiquement perpendiculaires à l'interface. Dans les conditions opératoires que nous avons utilisées, il ne s'écoule que quelques minutes entre le moment où apparaissent les premières dislocations et le moment où la couche superficielle se trouve complètement polygonisée. Dans le cas d'un fer moins pur, les phénomènes sont différents : la couche polygonisée n'apparaît pas et les éprouvettes ne présentent aucune déformation macroscopique. Cet effet est surtout dû aux impuretés métalloïdiques, il est très marqué dans le cas d'un fer électrolytique simplement recuit sous hydrogène.

La microscopie électronique révèle alors que les dislocations se rassemblent en amas complexes et que les sous-joints sont rares. Les quelques sous-joints qu'il est malgré tout possible de trouver doivent correspondre à la ponctuation grossière décelée dans certaines taches de Laue (fig. 3). Il apparaît par contre un grand nombre de boucles de dislocations dont les diamètres s'échelonnent de 50 à 1 000 Å (fig. 17). La présence de petites boucles résulte d'un rassemblement de défauts ponctuels : atomes étrangers ou lacunes. L'interaction des dislocations et de ces petites boucles provoque alors la formation de boucles plus grandes et augmente la densité des « supercrans » sur les dislocations. Ces interactions doivent être à l'origine de la diminution de la mobilité des défauts. Dans les conditions que nous avons utilisées, l'épaisseur de métal ainsi perturbé s'étend sur une profondeur de quelques dizaines de microns après 3 heures d'oxydation.

A proximité immédiate de l'interface, sur une profondeur de l'ordre du micron, sont rassemblés une grande quantité de défauts ponctuels. Ce phénomène est semblable à celui que nous avons observé dans le cas du fer de zone fondue, il est toutefois beaucoup plus important (fig. 15). Comme nous l'indiquions alors, nous pensons qu'il s'agit là de précipités semi-cohérents dus à la ségrégation des impuretés. Le champ de contrainte ainsi créé doit entraîner un durcissement de la couche métallique. Nous constatons en effet que la densité des dislocations devient plus faible dans cette zone.

2. Ségrégation des impuretés à l'interface.

Nous venons de constater qu'à proximité immédiate de l'interface, la perturbation du métal est surtout d'origine chimique. L'ampleur de ce phénomène doit augmenter

Fig. 16. — *Micrographie électronique de la couche de protoxyde. Des précipités de magnétite se forment sur les sous-joints au cours de l'observation. Les franges visibles sur ces précipités résultent de la diffraction successive des électrons par les deux réseaux superposés.*

avec la vitesse de l'oxydation et la teneur du métal en impuretés. Nous avons donc opéré à 850 °C dans un mélange plus oxydant ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 2{,}2$) et nous avons oxydé du fer électrolytique et un fer pur industriel type « Armco ». Nous allons décrire plus spécialement le cas du fer Armco (28) mais les phénomènes sont qualitativement les mêmes dans le cas du fer électrolytique.

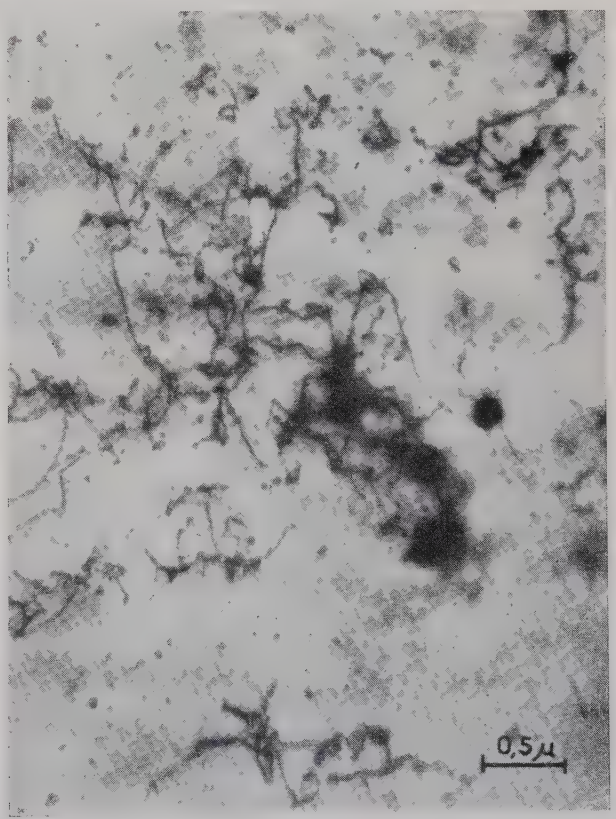

Fig. 17. — *Fer électrolytique oxydé* 3 h 30 mn. *Interaction dislocations-défauts ponctuels. Il faut noter la présence de nombreuses petites boucles.*

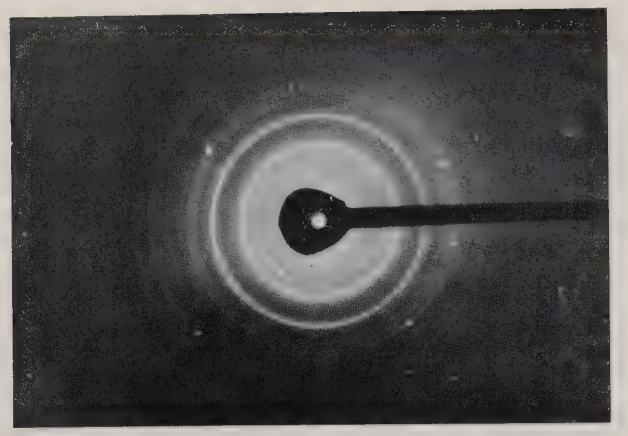

Fig. 18. — *Cliché de diffraction révélant l'apparition à l'interface d'une couche mixte de petits cristaux de fer et de protoxyde désorientés. Fer Armco oxydé* 10 mn.

tion (fig. 18). Ce système d'anneaux peut se scinder en deux séries, l'une correspondant au fer, l'autre à une structure cubique à faces centrées. Les anneaux du fer servant d'étalon, nous trouvons que la structure C.F.C. correspond à un paramètre $a = 4{,}294 \pm 0{,}015$ Å. Ces observations indiquent la juxtaposition intime à l'interface de petits cristaux de fer et de protoxyde totalement désorientés.

Après un quart d'heure d'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxyde étant alors de 40 à 50 µ, cette modification structurale devient plus facilement observable.

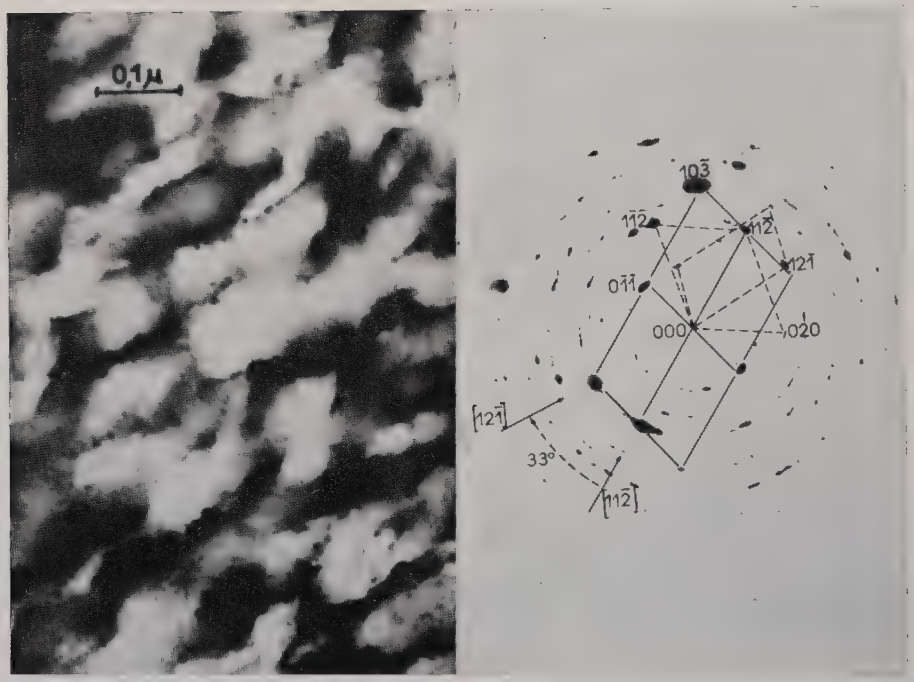

Fig. 19. — *Fer Armco oxydé* 17 mn. *Micrographie électronique de la couche intermédiaire et microdiffraction correspondante. Cette couche dont l'épaisseur est ici de* 0,1 *à* 0,5 µ *est constituée de petits cristaux de fer. Le parallélogramme en trait plein correspond à l'orientation du métal sous-jacent non perturbé.*

a) Action sur la structure du métal :

Dès les premières minutes de l'oxydation, nous mettons en évidence à l'interface une profonde modification chimique et structurale. Nous n'avons pas pu observer directement ce phénomène. En effet, l'enrichissement en impuretés modifie les propriétés chimiques de la couche métallique superficielle. Il en résulte une forte attaque électrochimique au cours de l'amincissement et l'image électronique devient difficilement interprétable. Dans ces conditions, seule la microdiffraction donne des renseignements utilisables. On observe alors la présence de nombreux anneaux ponctués dans les clichés de microdiffrac-

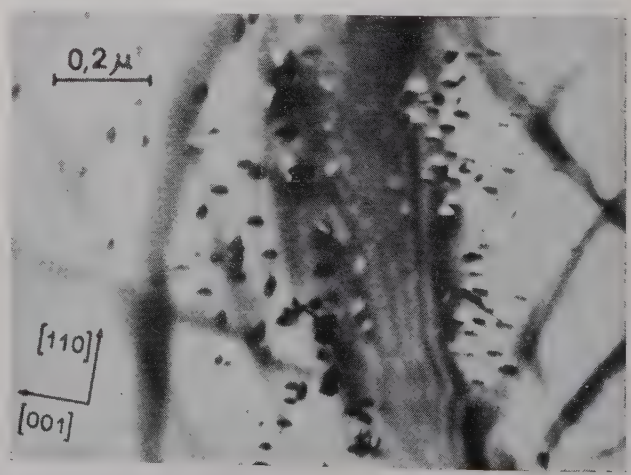

Fig. 20. — *Fer Armco oxydé* 17 mn. *Précipités dans deux plans cristallographiques différents à quelque distance de l'interface. Plan de la feuille* (1$\bar{1}$0).

Nous constatons alors l'existence d'une véritable couche intermédiaire de quelques milliers d'angströms entre le métal et l'oxyde. Cette couche intermédiaire est constituée de cellules régulières de 1 000 Å de longueur généralement allongées le long d'une direction commune contenue dans le plan de l'interface. On peut déduire du cliché de diffraction correspondant que le cristal de fer initial a donné naissance à des petits cristaux plus ou moins désorientés (fig. 19). Dans l'exemple que nous décrivons, l'interface est parallèle au plan $(3\bar{1}1)$ du cristal sous-jacent. Ce plan contient deux axes $[11\bar{2}]$ et $[12\bar{1}]$ à 33° l'un de l'autre. L'étude des renforcements de ce diagramme révèle alors qu'un grand nombre de ces petits cristaux ont conservé l'orientation initiale avec une dispersion de quelques degrés. Par contre, d'autres n'ont conservé qu'une partie de cette orientation : c'est ainsi que certains de ces cristaux ont leur plan (201) parallèle à l'interface. Le plan $(3\bar{1}1)$ a donc basculé d'environ 19° autour de la direction $[11\bar{2}]$ initiale. D'autres ont subi une rotation de 33° dans le plan de l'interface, l'axe $[11\bar{2}]$ venant alors prendre la place de l'axe $[12\bar{1}]$. Enfin, quelques cristaux n'ont aucune relation d'orientation avec le cristal initial. Nous ne pensons pas que de telles désorientations puissent être créées par les contraintes interfaciales. D'ailleurs nos observations montrent que la couche intermédiaire apparaît par germination et croissance et que son épaisseur est fortement liée à la teneur du métal en impuretés. C'est ainsi qu'elle est beaucoup plus faible dans le cas du fer électrolytique et pratiquement nulle dans le cas du fer de zone fondue.

Nous pensons donc que cette couche intermédiaire traduit la transformation du fer α en fer γ sous l'action de l'enrichissement superficiel en éléments gammagènes. Au cours du refroidissement après oxydation, la transformation inverse se produit. L'orientation des petits cristaux de fer α qui apparaissent alors est plus ou moins imposée par l'orientation du cristal de base (29), ce qui explique la structure fibreuse de la couche.

Remarque : lorsque la couche intermédiaire et le métal sous-jacent se superposent dans la même feuille mince, l'observation révèle l'existence d'un système de franges dû à un phénomène de double diffraction. Ces franges, espacées de 50 à 100 Å selon la nature du plan réflecteur, sont très sensibles aux faibles désorientations qui existent entre les deux réseaux. Cette remarque suggère qu'elles résultent d'une brusque variation de la distance des plans atomiques au voisinage de l'interface (30). Dans ce cas, cette variation devrait atteindre 2 %. Ce phénomène indique de toute façon que la couche intermédiaire est séparée du métal sous-jacent par une limite relativement franche.

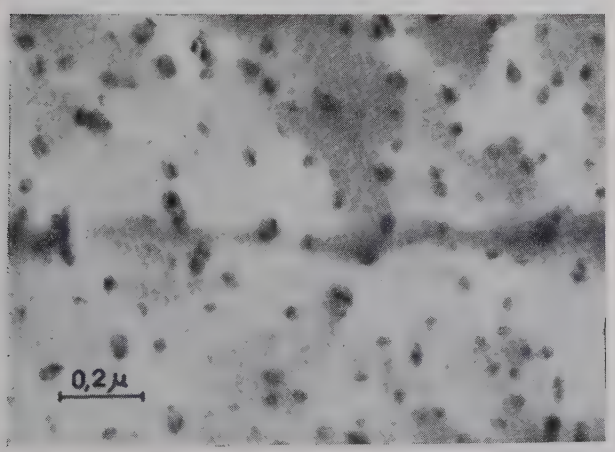

Fig. 21. — *Fer Armco oxydé* 17 mn. *Défauts annulaires dus à une perte partielle de la cohérence des précipités.*

b) **Etendue de la zone de ségrégation :**

La couche intermédiaire contient une grande quantité de précipités sphériques de 30 à 200 Å de diamètre, généralement rassemblés dans les joints entre les cellules (fig. 19). Ces précipités entraînent souvent l'apparition d'anneaux de Debye-Scherrer dans les clichés de microdiffraction. Nous avons pu ainsi constater qu'il s'agit bien d'une ségrégation d'impuretés et non d'une germination d'oxyde de fer.

Mais la zone enrichie en impuretés ne se limite pas à cette couche étroite. C'est ainsi qu'il est possible d'observer un grand nombre de défauts, dans une région qui s'étend sur quelques microns en dessous de la couche intermédiaire. Ceux-ci entraînent l'apparition d'effets de contraste sous forme de taches sombres de 50 à 800 Å de diamètre. La densité de ces taches s'effondre près des trous de l'échantillon, ce qui indique qu'il ne s'agit pas d'un phénomène superficiel. Ces défauts se présentent souvent sous forme de disques dont les plans d'habitat sont (100) et (110) (fig. 20). Il est également fréquent d'observer dans certaines régions des défauts annulaires en grande quantité, de l'ordre de 10^{15} par centimètre cube (fig. 21). Ces effets de contraste, analogues à ceux décrits dans la littérature (11), confirment que ces défauts sont des amas d'atomes étrangers en semi-cohérence avec la matrice. Comme précédemment, nous constatons une absence presque totale de dislocations dans cette région riche en imperfections chimiques.

3. Pénétration de l'oxygène dans le métal.

a) **Apparition interne d'une couche d'oxyde :**

Tous ces phénomènes apparaissent dès le début de l'oxydation et coïncident avec une vitesse d'oxydation plus faible que dans le cas des fers plus purs. Mais après une heure d'oxydation, la couche d'oxyde ayant alors une épaisseur de l'ordre de 100 µ, un nouveau processus devient visible : des précipités incohérents naissent en grande quantité dans la zone de perturbation chimique, en dessous de la couche intermédiaire. La diffraction électronique révèle qu'il s'agit là de protoxyde de fer généralement sans orientation préférentielle (fig. 22). Après 2 heures d'oxydation cette nouvelle phase envahit la matrice et les joints de grains (fig. 23). Il se forme finalement une couche d'oxyde presque continue en dessous de la couche intermédiaire. Ce phénomène chimique contribue à la perturbation structurale de la couche superficielle.

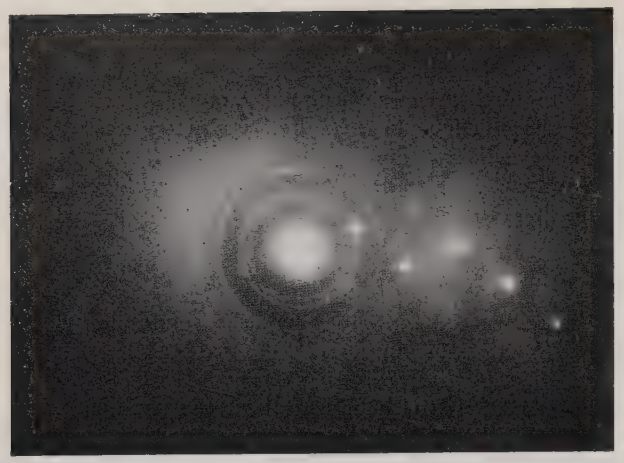

Fig. 22. — *Diffraction électronique révélant l'apparition de* FeO *dans le métal. Les anneaux correspondent à une structure C.F.C. de paramètre* $a = 4{,}29 \pm 0{,}01$ A (*les taches de diffraction du fer servent d'étalon*).

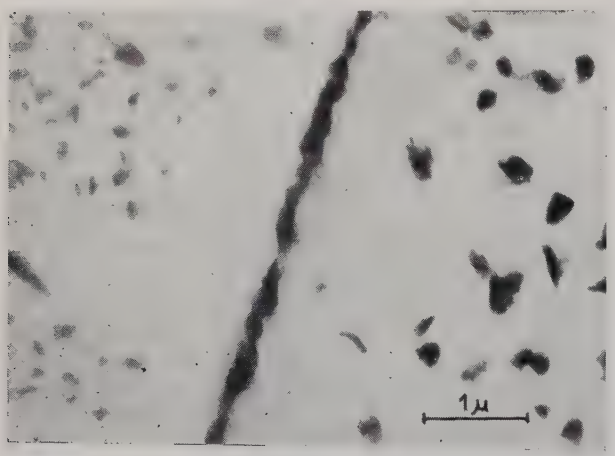

Fig. 23. — *Fer Armco oxydé* 2 h. *Apparition de* FeO *à quelque distance de l'interface. Il faut noter une précipitation particulièrement importante aux joints de grains ainsi qu'une précipitation très fine et homogène, à peine visible sur le cliché.*

Nous avons en effet constaté que les précipités d'oxyde agissent souvent comme source de dislocations. L'apparition de protoxyde à l'interface coïncide avec une modification de la cinétique d'oxydation : l'interface devient déchiqueté et le fer Armco s'oxyde plus vite que les fers plus purs. A partir de cet instant l'amincissement électrochimique de la couche superficielle devient pratiquement impossible à réaliser. Il est important de souligner que le fer électrolytique se comporte d'une façon tout à fait semblable.

b) **Oxydation interne profonde :**

Nous avons également constaté que des précipités peuvent se former à grande distance de l'interface. Ce phénomène est dû à la diffusion de l'oxygène qui provoque une oxydation interne des impuretés plus oxydables que le fer. Cette précipitation peut avoir lieu sur les dislocations ou dans la matrice selon les conditions de l'oxydation. Un tel phénomène est tout à fait normal dans le cas du fer Armco qui contient une quantité relativement élevée d'impuretés plus oxydables que le fer. Ce n'est pas le cas du fer électrolytique et cependant nous avons observé également de nombreux précipités distribués dans tout l'échantillon. Il s'agit presque toujours de précipités sphériques dont les plus grands ont un diamètre d'environ 0,2 μ après une heure d'oxydation (fig. 24). Ces précipités sont toujours plus ou moins liés aux dislocations, ce qui indique qu'ils doivent contribuer d'une façon importante à diminuer la mobilité de ces défauts.

Nous nous sommes alors proposé de déterminer le rôle éventuel de ces dislocations sur la nucléation des précipités. Pour cela nous avons oxydé pendant 30 mn une série d'échantillons que nous avons ensuite recuits sous vide à 850 °C pendant des temps différents. La densité des défauts de structure reste ainsi sensiblement la même, par contre nous constatons que la densité des précipités augmente avec la durée du recuit et qu'un grand nombre de ceux-ci apparaissent directement dans la matrice (fig. 25).

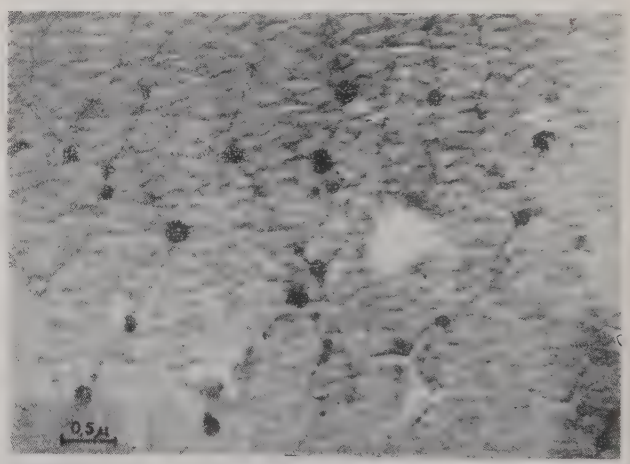

Fig. 24. — *Fer électrolytique oxydé* 1 h. *Interactions entre les dislocations et les précipités d'oxyde à grande distance de l'interface.*

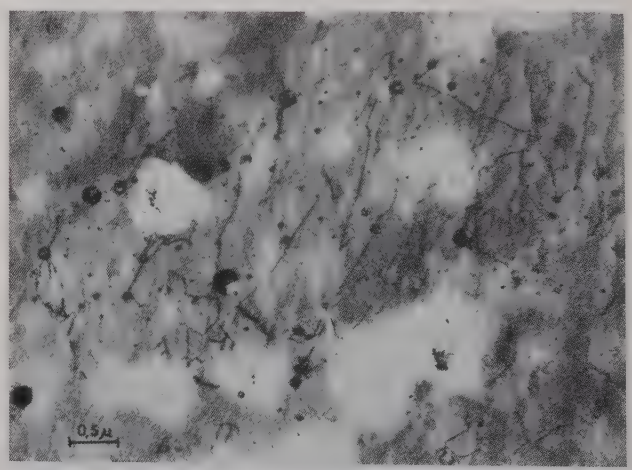

Fig. 25. — *Fer électrolytique oxydé* 30 mn *et recuit* 20 h *sous vide à* 850 °C. *Un grand nombre d'inclusions d'oxyde se sont formées directement dans la matrice.*

Nous pensons donc que la liaison observée entre les défauts de structure et les imperfections chimiques résulte le plus souvent d'un ancrage des dislocations sur les précipités d'oxyde. De grands précipités d'oxyde de fer se forment également dans les joints de grains mais ils disparaissent généralement par dissolution préférentielle au cours de l'amincissement (fig. 26). Cette oxydation interne n'apparaît pas dans le cas du fer de zone fondue et elle est considérablement réduite dans le cas du fer électrolytique ayant subi une fusion sous hydrogène.

Les travaux de Sifferlen (1) ont révélé qu'une faible quantité d'impuretés peut affecter considérablement la solubilité de l'oxygène dans le fer pur. Nos observations confirment ce résultat important. Elles montrent en outre que la solubilité de l'oxygène dans le fer électrolytique est bien une solubilité apparente due à une oxydation interne dans les joints de grains et dans la matrice.

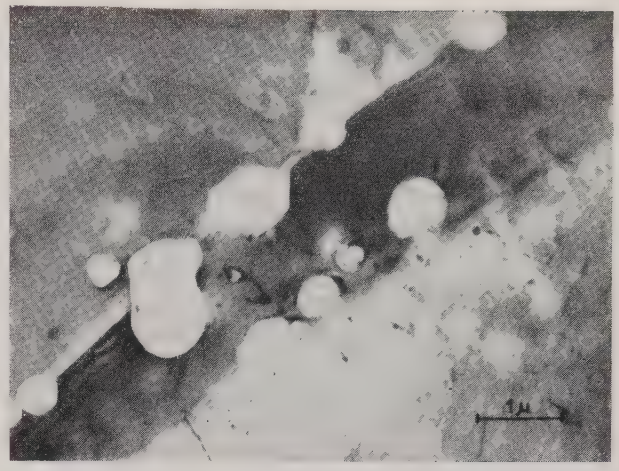

Fig. 26. — *Fer électrolytique oxydé* 30 mn *et recuit* 20 h *sous vide à* 850 °C. *Précipités de protoxyde dans les joints de grains. La dissolution préférentielle de l'oxyde au cours de l'amincissement laisse des trous dans le joint. Ce phénomène s'observe également dans les deux clichés précédents.*

IV. — LES IMPERFECTIONS DE LA COUCHE MÉTALLIQUE SUPERFICIELLE ACTION SUR L'INTERFACE

Grâce à la microscopie électronique, nous sommes désormais en mesure de dresser la liste des imperfections les plus importantes créées dans la couche métallique superficielle au cours de l'oxydation. Nous avons constaté la formation d'un certain nombre d'hétérogénéités de structure ou de composition susceptibles de modifier localement la vitesse d'oxydation et d'agir par là sur la forme de l'interface. Nous allons donc brosser un tableau schématique de la structure de la zone interfaciale et nous examinerons ensuite l'action éventuelle des diverses imperfections sur l'interface.

1. Structure de la couche métallique superficielle.

Nous allons tracer le schéma de la zone interfaciale telle qu'elle se présente avant la modification profonde qui accompagne le développement de la couche interne d'oxyde. Nous ne tiendrons pas compte de la forme de l'interface, sujet qui sera examiné au chapitre suivant. Pour fixer les idées nous envisageons le cas du fer électrolytique oxydé 2 heures à 850 °C dans le mélange caractérisé par $P_{H_2O}/P_{H_2} = 2{,}2$ (fig. 27). En dessous de l'interface s'étend sur quelques microns la zone de perturbation chimique. Elle est remplacée progressivement par la zone de perturbation structurale contenant des dislocations et des précipités d'oxydation interne. Il est donc difficile de définir une limite entre ces deux zones; à titre indicatif nous pouvons considérer que la perturbation chimique prédomine sur une épaisseur inférieure à 5 µ. Cette zone de perturbation chimique possède une structure complexe.

A proximité immédiate de l'interface et sur une épaisseur inférieure à 1 µ se trouve la couche intermédiaire. Cette couche est séparée du métal sous-jacent par une limite franche. Elle contient de nombreux précipités surtout localisés dans les joints de séparation des cristaux. Les principales impuretés responsables de l'édification de cette couche doivent être ici les impuretés métalliques gammagènes moins oxydables que le fer : nickel et cuivre. Toutefois il ne faut pas négliger l'action des impuretés métalloïdiques comme l'azote et le carbone qui doivent favoriser considérablement l'action des impuretés métalliques, surtout dans le cas du fer Armco.

En dessous de la couche intermédiaire apparaissent des précipités en cohérence plus ou moins grande avec la matrice. Ce phénomène trahit la ségrégation des impuretés à coefficient de diffusion plus élevé. C'est dans cette région que prend naissance, après une certaine période d'incubation, une couche interne d'oxyde.

2. Action des diverses imperfections sur l'interface.

a) **Les lacunes :**

Il est maintenant bien établi que la croissance du protoxyde de fer résulte de la diffusion d'ions Fe^{++} vers l'interface oxyde-oxygène. Certains auteurs ont émis l'hy-

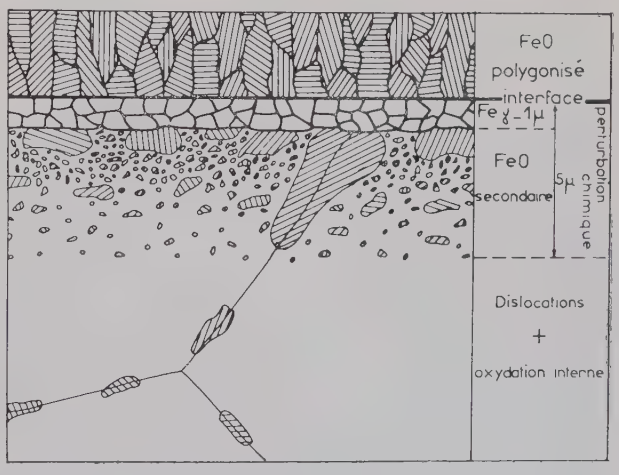

Fig. 27. — *Structure schématique de la couche métallique superficielle. Cas du fer électrolytique oxydé* 2 h *à* 850 °C. $P_{H_2O}/P_{H_2} = 2{,}2$.

pothèse que les atomes de fer qui passent dans le réseau de l'oxyde laissent des lacunes dans le réseau du métal (25). Or, en supposant que les défauts annulaires observés à l'interface soient produits uniquement par une condensation de lacunes, ce qui est certainement faux, on obtient une concentration maximale de 10^{-4}. Et encore s'agit-il là d'une concentration locale que l'on ne peut étendre à tout le métal. Il faut donc admettre que le processus normal d'élimination des lacunes laissées à l'interface par le départ des atomes de fer n'est pas la dissolution dans le métal. L'élimination s'effectue donc à l'interface même ce qui, d'après Dravnieck et Mc Donald (6), entraînerait l'apparition d'une couche d'oxyde à petits cristaux. Nos expériences montrent que cette dernière hypothèse n'est pas satisfaisante dans le cas du fer puisque les petits cristaux d'oxyde naissent ici par oxydation interne. Nous ne pensons donc pas que les lacunes soient à l'origine des irrégularités de l'interface d'oxydation du fer.

b) **Les dislocations :**

Les dislocations introduites dans le fer très pur sous l'action de la couche d'oxyde s'arrangent rapidement en parois de polygonisation. La taille des sous-grains ainsi formés augmente de 1 µ à 20-25 µ pendant les premières heures de l'oxydation. Dans le même temps la distance des irrégularités observées à l'interface passe de 1 µ à 5 µ. Il y a donc une différence d'échelle nettement marquée entre les deux phénomènes. Cette différence s'accentue dans le cas des fers moins purs et d'autre part la zone riche en défauts de structure se trouve alors séparée de l'interface par la couche intermédiaire d'origine chimique. Enfin une variation de l'épaisseur de l'échantillon agit considérablement sur la formation de ces dislocations alors qu'elle reste sans effet notable sur la structure de l'interface. Pour toutes ces raisons nous pensons que la sous-structure créée dans le métal sous l'action des contraintes n'est pas responsable de l'apparition des irrégularités de l'interface.

c) **Les impuretés :**

Nos observations révèlent que l'enrichissement superficiel en impuretés est suffisant à lui seul pour entraîner une modification profonde de la structure de l'interface. Des hétérogénéités structurales et chimiques régulièrement réparties le long de l'interface apparaissent dès que se forme la couche intermédiaire : en effet des cristaux riches en impuretés moins oxydables que le fer sont entourés de joints de grains permettant la diffusion de l'oxygène. Cette configuration doit être très instable et doit entraîner la création d'irrégularités à l'interface. La ségrégation des impuretés dépend surtout de la température et de la vitesse de l'oxydation. Ces deux facteurs doivent donc avoir une action considérable sur la formation de ces irrégularités. L'observation micrographique devrait permettre de relier les modifications structurales de l'interface à la structure de la couche métallique superficielle. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

MODIFICATIONS STRUCTURALES DE L'INTERFACE. ROLE DES IMPURETÉS RÉSIDUELLES

Dans les chapitres précédents nous avons montré que les impuretés modifient profondément la structure de la couche métallique superficielle. Nous en avons déduit que l'interface doit être hautement instable et que des irrégularités doivent s'y développer au cours de l'oxydation. Il importe maintenant de mettre directement en évidence le lien qui existe effectivement entre les modifications de l'interface et la structure de la sous-couche métallique. Pour cela une étude micrographique de l'interface s'imposait (31). Pour obtenir une vue d'ensemble des divers aspects présentés par l'interface, nous avons étudié systématiquement l'action d'un certain nombre de facteurs. C'est ainsi que nous avons envisagé :

1. Des facteurs définissant les conditions expérimentales : durée de l'oxydation, composition du mélange oxydant, température de l'expérience.

2. Des facteurs liés au métal : épaisseur, pureté, état structural.

Dans cette recherche, la microsonde de Castaing nous a énormément facilité la tâche en nous permettant d'observer directement la ségrégation des impuretés.

I. — ÉVOLUTION DE L'INTERFACE AU COURS DE L'OXYDATION

Nous avons commencé par étudier les modifications subies par l'interface lorsque la durée de l'oxydation augmente. Pour cela nous avons oxydé entre 700 et 900 °C des échantillons de fer de zone fondue (lot n° 1, tableau I). Refroidis par trempe après une durée d'oxydation variable, ces échantillons sont ensuite maintenus sur la tranche grâce à un enrobage, polis mécaniquement et observés au microscope optique après attaque micrographique. Nous avons alors constaté que les différents aspects présentés par l'interface au cours de l'oxydation restent identiques lorsque l'épaisseur de l'échantillon est comprise entre 0,1 et 2 mm. A titre d'exemple nous allons décrire l'évolution de l'interface dans le cas d'oxydations effectuées à 850 °C dans un mélange oxydant dont le rapport des pressions partielles est égal à 5.

1. Modification superficielle du métal.

Lorsque la durée de l'oxydation reste inférieure à une dizaine d'heures, l'interface ne présente que des petites

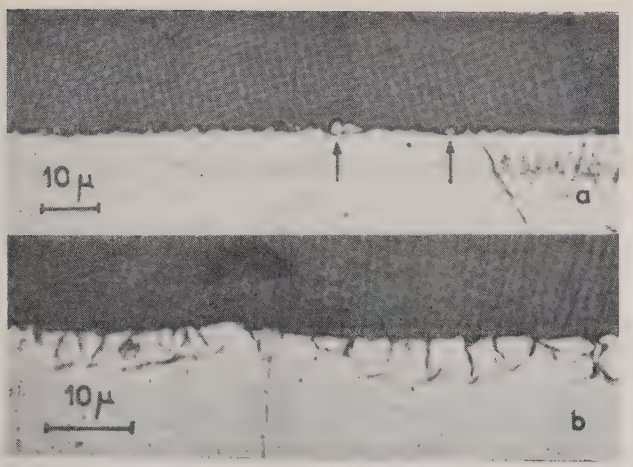

Fig. 28. — *Liaison entre les irrégularités de l'interface et la modification de la couche métallique superficielle. Fer de zone fondue.*
a) *oxydé* 3 h; b) *oxydé* 9 h.

irrégularités très régulièrement espacées (fig. 2 *c*). Ces anomalies sont facilement visibles dès la première heure de l'oxydation. Au bout de 30 mn, l'épaisseur de l'oxyde étant alors de 60 à 70 μ, leur hauteur atteint déjà 2 000 à 3 000 Å. L'amplitude et la période de ces irrégularités ne cessent ensuite d'augmenter lentement. C'est ainsi qu'entre 3 et 10 h d'oxydation leur distance passe de 1 à 6 μ et leur amplitude de 1 à 2 μ. Nous pouvons déjà remarquer que deux mécanismes différents doivent agir sur ce phénomène puisque la croissance des anomalies suit une loi sensiblement parabolique, alors que leur distance augmente selon une loi grossièrement linéaire.

Une attaque au nital révèle que ces irrégularités sont liées à une modification superficielle de la structure du métal. Il apparaît en effet une couche monocellulaire de quelques microns d'épaisseur dont les joints, pratiquement perpendiculaires à l'interface, sont situés à l'aplomb de chacune des irrégularités (fig. 28). Cette couche ne devient visible qu'après 2 à 3 h d'oxydation (fig. 28 *a*), néanmoins elle doit exister dès les premières minutes : nous pensons en effet qu'il s'agit là de la couche métallique intermédiaire que nous avons mise précédemment en évidence à l'aide de la microscopie électronique. Nos observations révèlent donc que la croissance des irrégularités est due à une oxydation préférentielle le long des joints de cette couche intermédiaire. Cette oxydation préférentielle est bien mise en évidence par une observation pratiquée dans le plan même de l'interface : les irrégularités dessinent alors des contours polygonaux. Quant à l'augmentation de la période des anomalies au cours de l'oxydation, elle résulte de la croissance latérale des petits cristaux de cette couche superficielle.

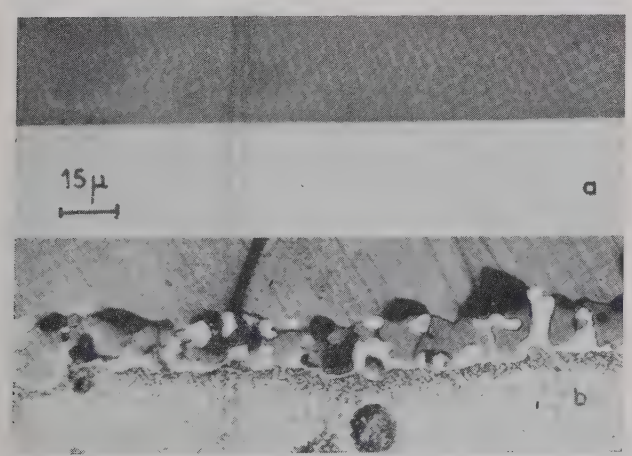

Fig. 29. — *Action du nickel sur la structure de l'oxyde et de l'interface. Fer de zone fondue oxydé* 24 h.
a) *Le métal contient moins de* 0,5 . 10^{-6} *de nickel.*
b) *Le métal contient environ* 0,01 % *de nickel.*
L'enrichissement à l'interface est décelé par attaque dans ClH *dilué. Il faut noter l'apparition de nombreuses cavités.*

2. Modification de l'oxyde proche de l'interface.

Lorsque la durée de l'oxydation dépasse une dizaine d'heures, le développement de ces irrégularités s'accélère et les colonnes d'oxyde ainsi constituées subissent une croissance latérale relativement rapide. Il en résulte l'apparition d'un interface profondément différent : l'oxyde finit par épouser plus ou moins complètement le contour des cristaux de la couche intermédiaire, laissant ainsi subsister soit des colonnes de métal de 10 à 20 μ de hauteur, soit des globules métalliques. D'autre part la rencontre de deux colonnes d'oxyde voisines donne naissance à un joint de grand angle. Au cours de sa progression, l'interface va donc laisser derrière lui des petits cristaux d'oxyde de 10 à 20 μ de large entre lesquels se trouveront des inclusions métalliques. La naissance de ces cristaux s'accompagne de la formation de cavités dans l'oxyde. A partir de ce moment, la structure de l'interface est la même que dans le cas des fers moins purs (fig. 29 *b*). Dans un prochain paragraphe nous étudierons plus en détail l'apparition de cette couche que nous appellerons désormais « couche d'oxyde secondaire ». La transition entre les deux types d'interface que nous venons de décrire s'effectue lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est comprise entre 400 et 500 μ.

3. Ségrégation des impuretés métalliques résiduelles.

Dans le cas du fer, la purification par la méthode de la zone fondue laisse subsister des teneurs appréciables en nickel. Nous avons donc supposé que la modification de l'interface au cours de l'oxydation provenait d'un enrichissement en nickel, métal non oxydable dans les mélanges H_2-H_2O utilisés. Nous avons donc oxydé ensemble un fer de zone fondue et un fer purifié en nickel avant la fusion de zone. Ce dernier métal contient moins de 0,5 . 10^{-6} de nickel (lot n° 2, tabl. I). Quelle que soit la durée de l'oxydation, l'interface du fer sans nickel reste parfaitement rectiligne et la couche intermédiaire n'apparaît pas. Il n'en est pas de même dans le cas de l'autre fer où le caractère plus noble du métal proche de l'interface est nettement révélé par l'attaque chimique (fig. 29). Cette expérience révèle que le nickel a ici une double

action : d'une part il entraîne une modification structurale de la couche métallique superficielle, d'autre part il provoque un ralentissement de la vitesse d'oxydation qui s'effectue alors préférentiellement le long des joints de la couche perturbée. L'influence critique de la teneur en nickel est bien mise en évidence par l'oxydation d'un fer électrolytique ayant subi une fusion sous hydrogène : ce métal est en effet relativement riche en nickel (tabl. I). Après 15 mn d'oxydation l'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 40 μ, nous constatons cependant que la structure de l'interface est identique à celle qui apparaît après 10 à 15 h d'oxydation dans le cas du fer de zone fondue. De ce point de vue, il est intéressant de comparer les figures 2 *a* et 29 *b*.

II. — MÉCANISME DE FORMATION DES ANOMALIES DE L'INTERFACE

Nos observations montrent bien que la formation des irrégularités de l'interface résulte en définitive de l'existence de la couche métallique intermédiaire. De l'examen de cette couche au microscope électronique et de l'expérience précédente nous pouvons déduire que la couche intermédiaire est due très probablement à l'apparition de fer γ à l'interface. Un certain nombre d'impuretés sont susceptibles de favoriser la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer (tabl. I). Dans la figure 30 nous avons indiqué le facteur d'enrichissement qu'il est nécessaire d'obtenir à l'interface pour qu'une impureté, de concentration initiale C_0, puisse amorcer à 850 °C la transformation du fer utilisé (32). Nous voyons alors que trois éléments occupent une place privilégiée : ce sont le carbone, l'azote et le nickel.

D'autre part certaines observations effectuées dans le cas d'alliages Fe-Ni oxydés à l'air révèlent que la ségrégation du nickel est particulièrement importante (33). Dans nos conditions expérimentales (850 °C et $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$), le calcul de l'enrichissement superficiel indique que la couche de fer γ devrait apparaître lorsque la teneur initiale en nickel dépasse 10^{-5} (annexe A). Quant aux impuretés métalloïdiques, carbone et azote, leur diffusion interstitielle leur confère un coefficient de diffusion élevé donc un enrichissement faible. C'est ainsi que l'utilisation des valeurs reportées par Barrer (34), soit $3{,}8 . 10^{-8}$ cm²/s pour le coefficient de diffusion du carbone et $3{,}0 . 10^{-8}$ cm²/s pour celui de l'azote montre que les facteurs d'enrichissement sont inférieurs respectivement à 1,8 et 1,9 à 850 °C. Même dans le cas du fer électrolytique, ces valeurs sont insuffisantes pour entraîner le changement de phase, d'autant plus que ces impuretés doivent pouvoir s'éliminer du métal au cours de l'oxydation. Il n'en serait pas de même dans le cas d'un fer Armco insuffisamment recuit sous hydrogène.

A part le cuivre, les autres éléments gammagènes en quantité non négligeable sont plus oxydables que le fer et sont capables de réagir avec le protoxyde ou de former avec lui une solution solide. Leur enrichissement superficiel doit donc être négligeable. Ainsi dans nos expériences, les seules impuretés susceptibles d'amorcer la transformation de la couche superficielle sont le nickel et, dans des conditions plus limitées, le cuivre. Les impuretés métalloïdiques ne peuvent agir seules mais elles doivent favoriser l'action des impuretés métalliques.

Il importe maintenant de confirmer ces déductions en mettant directement en évidence la nature de la couche intermédiaire. Nous déterminerons ensuite les conditions d'apparition de cette couche et nous préciserons son action sur l'interface et sur la structure de l'oxyde.

1. Mise en évidence d'une couche superficielle de fer γ.

La microsonde électronique permet de mettre directement en évidence la ségrégation des impuretés à l'interface. Dans nos expériences la seule impureté que nous ayons pu ainsi déceler est le nickel. Nous avons alors cherché à connaître la concentration en nickel au voisinage de l'interface et en particulier à l'intérieur de la couche intermédiaire. C'est là un problème délicat puisque l'épaisseur de cette couche est bien souvent inférieure à 1 μ voire à 0,1 μ. Cependant nous avons constaté que

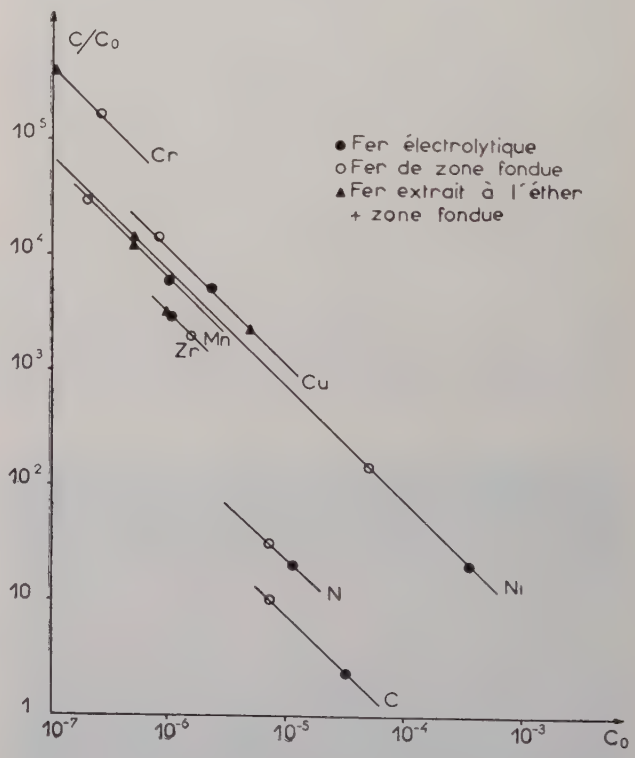

Fig. 30. — *Enrichissement superficiel* C/C_0 *nécessaire pour qu'une impureté de concentration initiale* C_0 *puisse amorcer la transformation* $\alpha \rightarrow \gamma$ *à 850 °C, d'après (32).*

cette épaisseur augmente lorsque le mélange gazeux utilisé devient moins oxydant. C'est ainsi qu'elle atteint environ 7 μ dans le cas du fer électrolytique oxydé 5 jours à 850 °C lorsque $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0{,}85$. Dans ces conditions l'utilisation de la microsonde devient relativement aisée (fig. 31 et 34 *c*).

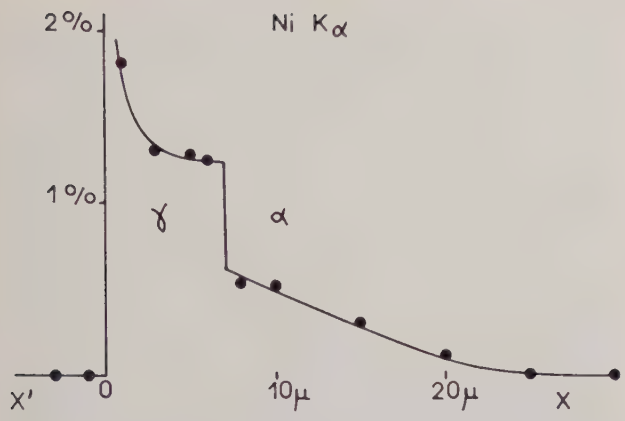

Fig. 31. — *Analyse du nickel au voisinage de l'interface. Cas du fer électrolytique oxydé 5 jours à 850 °C.* $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0{,}85$ *(voir figure 34 c).*

Nous pouvons alors constater que la concentration en nickel subit une brusque variation à la frontière qui sépare la couche intermédiaire du métal sous-jacent. Cette discontinuité indique avec certitude que la couche intermédiaire reflète la formation d'une mince couche de fer γ à l'interface. La structure cubique à face centrée n'existe évidemment qu'à la température de l'oxydation, au refroidissement la transformation inverse se produit. La concentration en nickel commence à augmenter à environ 20 μ de l'interface; à 1 μ elle atteint presque 2 % compte tenu de l'absorption dans le fer de la raie K_α du nickel. A l'interface même cette concentration doit être beaucoup plus élevée, mais nous ne pouvons pas la mesurer car les dimensions de la sonde, de l'ordre du micron, ne peuvent être négligées. Une discontinuité de concentration existe également à l'interface, elle indique que le nickel ne passe pas dans l'oxyde.

Il faut remarquer que l'écart de concentration de part et d'autre de l'interface fer α — fer γ est ici plus faible que ne le laisse prévoir le diagramme d'équilibre fer-nickel (32). Il est probable que ce phénomène traduise l'action des autres impuretés gammagènes cuivre, azote et surtout carbone.

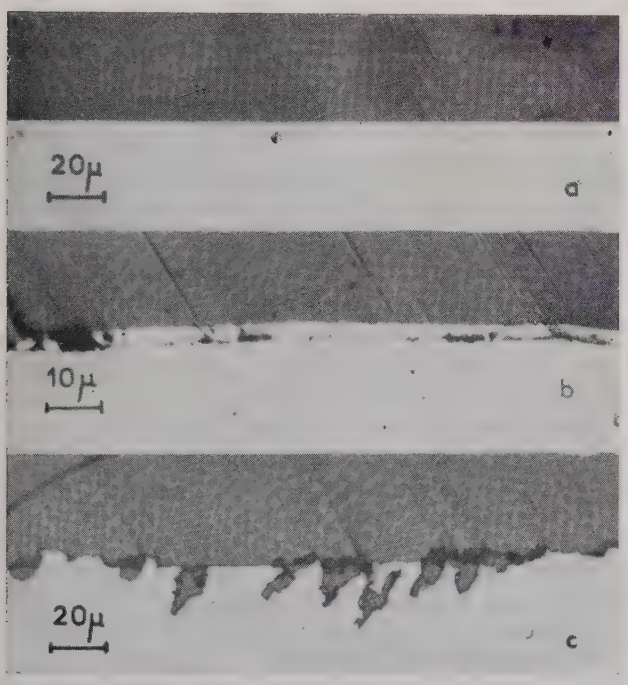

Fig. 32. — *Aspect caractéristique de l'interface après une oxydation en phase γ.* $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$.

a) *et* b) *fer de zone fondue oxydé* 1 h 30 *: l'interface reste rectiligne (comparer avec les figures* 28 *et* 29 b).

a) 950 °C e = 300 μ.

b) 1 050 °C e = 500 μ. *La couche métallique superficielle est perturbée.*

c) *Fer électrolytique oxydé* 30 mn *à* 950 °C. e = 150 μ. *Pénétration d'oxyde dans les joints de grains de la phase γ.*

2. **Influence des conditions de l'oxydation.**

L'étude comparée des modifications de l'interface et des conditions d'apparition de la couche de fer γ va nous permettre de confirmer le lien étroit qui existe entre ces deux phénomènes. En effet il doit être possible, en empêchant la formation de la couche intermédiaire, de conserver l'interface métal-oxyde parfaitement rectiligne. Pour cela nous pouvons éliminer soigneusement le nickel. C'est ce que nous avons fait dans une expérience précédente et nous avons effectivement constaté la totale disparition des anomalies de l'interface quelle que soit la durée de l'oxydation (fig. 29). Mais nous pouvons aussi soit oxyder en phase γ, soit opérer dans des conditions telles que la concentration superficielle en nickel reste insuffisante pour provoquer le changement de phase.

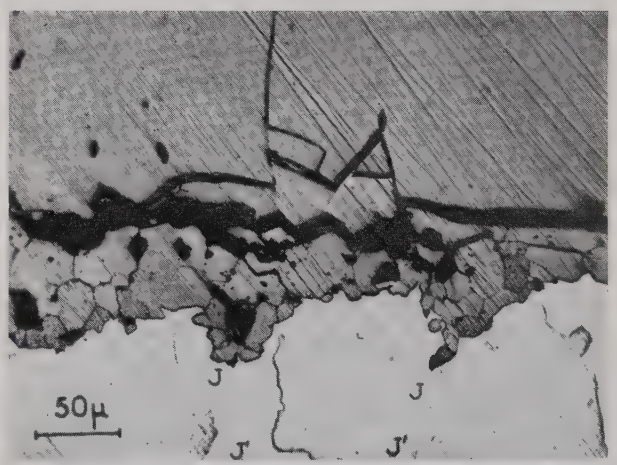

Fig. 33. — *Fer électrolytique oxydé* 3 h 20 mn *à* 980 °C. $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$, e = 500 μ *formation de petits cristaux d'oxyde dans les joints de grains JJ' de la phase γ. L'attaque chimique permet de révéler ces anciens joints à proximité de l'interface, ce qui trahit une importante ségrégation d'atomes étrangers.*

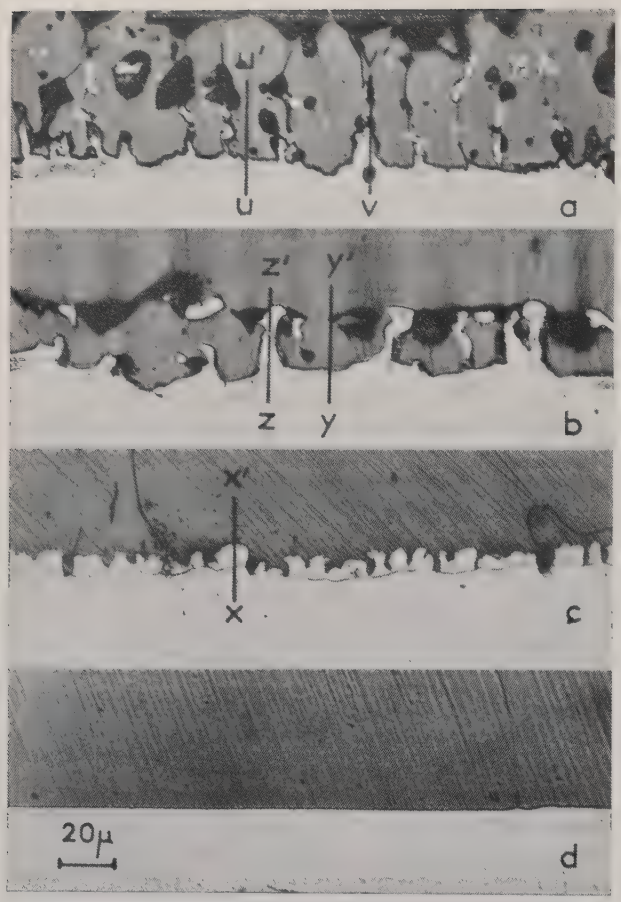

Fig. 34. — *Fer électrolytique oxydé à 850 °C dans des mélanges de composition différente. Epaisseur de l'oxyde 500 μ. Les repères indiquent les zones analysées à la microsonde (figures 31 et 38). Il faut noter que dans le cas* d, *quelques rares irrégularités de l'ordre du micron se forment à l'aplomb des joints de grains de l'oxyde.* P_{H_2O}/P_{H_2} : a) 5,0; b) 1,0; c) 0,85; d) 0,65.

a) Oxydation en phase γ :

Si l'oxydation est effectuée au-dessus de 910 °C, la ségrégation du nickel est incapable de faire apparaître une nouvelle phase. Nous avons donc effectué un certain nombre d'oxydations à des températures comprises entre 920 °C et 1 050 °C et dans des mélanges oxydants différents, P_{H_2O}/P_{H_2} étant compris entre 1 et 5. Nous constatons effectivement que la couche intermédiaire ne se forme plus. Cependant l'aspect de l'interface dépend toujours considérablement de la pureté du métal.

Dans le cas du fer de zone fondue, les irrégularités de l'interface et la couche d'oxyde secondaire n'apparaissent plus (fig. 32 *a*). Toutefois lorsque l'épaisseur de l'oxyde devient assez grande, une bande perturbée, d'épaisseur sensiblement constante, apparaît dans le métal proche de l'interface. Cette bande n'existe qu'en certains endroits et se met en évidence par simple polissage mécanique (fig. 32 *b*). Il semble qu'au cours du polissage le métal se creuse davantage à proximité de l'interface. Ce phénomène doit donc être lié à une modification locale des propriétés mécaniques du métal. L'épaisseur de la bande, de l'ordre de 10 à 20 μ à 950 °C, décroît lorsque la température de l'oxydation augmente. Elle décroît également lorsque la teneur en nickel diminue. C'est ainsi qu'à 950 °C, dans le cas d'un métal ne contenant environ que 10^{-5} de nickel, l'épaisseur perturbée devient inférieure au micron. Cependant la recherche du nickel à la microsonde électronique s'avère négative dans toute l'étendue de la zone perturbée. Ce résultat était d'ailleurs prévisible : en effet, le coefficient de diffusion du nickel dans le fer γ étant relativement très faible (36), cette impureté doit rester confinée dans une zone extrêmement étroite à l'interface même. Les imperfections de la bande perturbée doivent donc être purement structurales.

Ce phénomène ne s'observe pas dans le cas du fer électrolytique, mais un autre mécanisme de modification de l'interface entre en jeu : il se produit en effet une pénétration importante de l'oxyde dans les joints de grains du métal (fig. 32 *c*). Lorsque l'oxydation se prolonge, une couche d'oxyde à petits cristaux finit par se développer à l'interface à partir de chaque joint de grain (fig. 33). Ce phénomène est lié aux impuretés métalliques puisqu'il apparaît inchangé lorsque le métal a subi une fusion préalable sous hydrogène. D'autre part, les anciens joints de grains de la phase γ ne sont révélés par attaque chimique qu'à proximité de l'interface ce qui trahit une modification chimique locale. Nous pensons donc que cette oxydation intergranulaire est due soit à la ségrégation du molybdène aux joints de grains du fer γ, soit à une diminution de l'enrichissement en nickel à l'aplomb des joints par suite d'une diffusion plus aisée vers l'intérieur du métal.

Ces diverses observations mettent bien en évidence l'action de la couche intermédiaire de fer γ sur la structure de l'interface d'oxydation du fer α. Elles révèlent d'autre part que l'oxydation intergranulaire entraîne la formation d'une couche d'oxyde secondaire à l'interface d'oxydation du fer γ.

b) Influence de la température et de la vitesse de l'oxydation :

La température et la vitesse de l'oxydation agissent beaucoup sur la ségrégation des impuretés; ces facteurs doivent donc avoir une influence considérable sur la structure de l'interface. L'action de la température est complexe et délicate à interpréter : elle agit à la fois sur la vitesse de l'oxydation, la diffusion des impuretés et sur l'équilibre fer α — fer γ. D'autre part, elle modifie la plasticité des phases en présence ainsi que l'activité de l'oxygène à l'interface. Aussi avons-nous étudié l'action de la vitesse d'oxydation en opérant à température donnée et en faisant varier uniquement la composition du mélange oxydant. Nous avons également fixé la quantité totale d'impuretés balayées par l'interface au cours de l'oxydation. Pour cela nous avons fait varier dans chaque cas la durée de l'oxydation afin que l'épaisseur de l'oxyde formé soit sensiblement constante pour une même série d'expériences. Pour que cette durée reste acceptable, l'épaisseur choisie est d'environ 500 μ à 900 °C et 850 °C, 300 μ à 800 °C et enfin 150 à 200 μ à 750 °C.

Action de la vitesse d'oxydation : Lorsque le rapport des pressions partielles du mélange oxydant diminue, nous constatons que la couche intermédiaire devient plus grande pour disparaître brutalement au-dessous d'un certain seuil. C'est ainsi que dans le cas du fer de zone fondue cette couche s'évanouit à 850 °C lorsque P_{H_2O}/P_{H_2} devient inférieur à 1,6. Dans ces conditions les irrégularités de l'interface et les petits cristaux d'oxyde n'apparaissent plus et l'interface reste rigoureusement rectiligne quelle que soit la durée de l'oxydation.

Nous avons observé une évolution semblable dans le cas du fer électrolytique débarrassé de ses impuretés métalloïdiques par fusion sous hydrogène. C'est ainsi qu'il est également possible d'obtenir un interface linéaire stable. Le rapport critique des pressions partielles est alors compris entre 0,65 et 0,85 (fig. 34). Il faut cependant remarquer que dans le cas du fer électrolytique, la couche d'oxyde secondaire se développe très rapidement dès que la couche de fer γ peut se former.

Action de la température : Nous avons déjà montré que la structure de l'interface est très différente selon que l'oxydation est effectuée au-dessus ou au-dessous de 910 °C. Ce phénomène est lié au changement de la structure du métal. Entre 700 et 900 °C, la température de l'oxydation n'a que peu d'action sur l'interface sauf si la vitesse d'oxydation est suffisamment faible. C'est ainsi qu'en oxydant du fer de zone fondue dans un mélange dont le rapport des pressions partielles est égal à 1, nous avons constaté que l'interface est parfaitement rectiligne à 800 et 850 °C et qu'il est irrégulier à 750 et à 900 °C.

Nous avons schématisé dans la figure 35 les observations effectuées dans le domaine des faibles vitesses d'oxydation. A titre indicatif, nous avons également tracé les courbes indiquant les conditions qu'il faut réunir pour que la couche de fer γ puisse naître à l'interface. Ces courbes ont été déterminées à l'aide de la relation 3 de l'annexe A et du diagramme d'équilibre fer-nickel (32). Le coefficient de diffusion du nickel dans le fer est connu (35). Quant à la constante d'oxydation nous l'avons déduite de nos expériences (annexe B). La confrontation de ces courbes et de nos observations montre bien que l'instabilité de l'interface résulte de l'existence de la couche intermédiaire de fer γ. Il faut toutefois remarquer que si nous choisissions les valeurs du coefficient de diffusion indiquées dans la référence 36, il faudrait supposer une teneur initiale en nickel environ deux fois plus forte pour que l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales soit aussi bon.

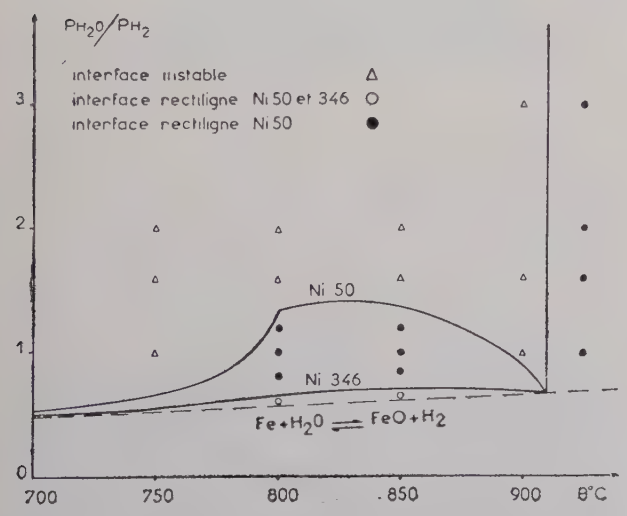

Fig. 35. — *Pour un métal donné, nous constatons que la couche intermédiaire, puis la deuxième couche d'oxyde n'apparaissent que lorsque la formation de fer γ devient possible à l'interface.*

L'examen de ces courbes permet également de mieux comprendre l'action de la température sur la structure de l'interface : nous constatons en effet que le domaine de stabilité de l'interface rectiligne passe par un maximum entre 800 et 850 °C. Ce maximum résulte d'une part du rétrécissement du domaine d'existence de la phase α au voisinage du point de transformation et d'autre part de l'augmentation rapide de l'enrichissement superficiel en nickel lorsque la température diminue. Ce dernier point est d'ailleurs amplifié par la baisse plus rapide du coefficient de diffusion au-dessous de 800 °C, phénomène lié à la proximité de l'anomalie magnétique du fer (35) (36).

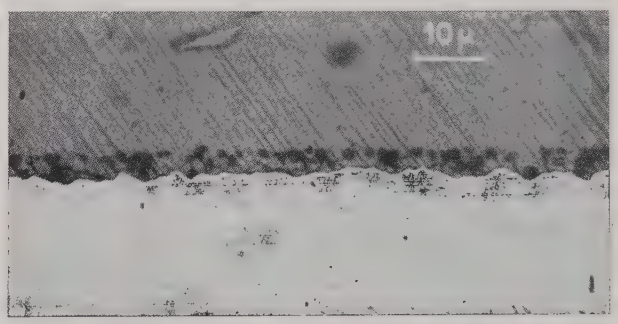

Fig. 36. — *Action de* 5.10^{-6} *de cuivre sur l'interface. Oxydation à 700 °C dans un mélange* $P_{H_2O}/P_{H_2} = 10,6$.

La figure 35 révèle également la grande influence de la teneur en impuretés sur la stabilité de l'interface. C'est ainsi que lorsque la concentration en nickel dépasse 0,05 % il devient pratiquement impossible d'obtenir un interface linéaire : cas du fer Armco par exemple. Par contre il devient très difficile d'observer l'apparition d'anomalies à l'interface lorsque la concentration est inférieure à 10^{-5}. Nous avons pu cependant constater une modification de l'interface dans le cas d'un fer sans nickel mais contenant 5.10^{-6} de cuivre (lot n° 2, tabl. I). Il nous a fallu pour cela opérer à 700 °C dans un mélange très oxydant (fig. 36). Dans ces conditions, la couche intermédiaire doit être constituée d'une phase riche en cuivre.

3. Etude de la couche d'oxyde secondaire.

a) Rôle de la couche intermédiaire de fer γ :

Au cours des expériences précédentes nous avons effectué un certain nombre d'observations importantes : lorsque la couche de fer γ apparaît à l'interface, une couche

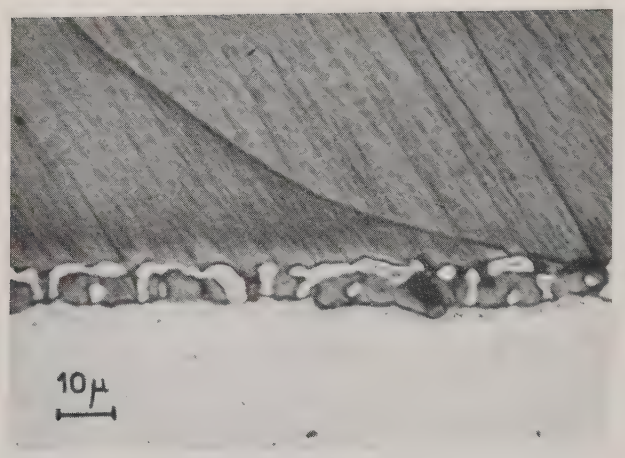

Fig. 37. — *La deuxième couche d'oxyde se forme par oxydation interne à la base de la couche de fer γ. Fer électrolytique oxydé* 31 h *à* 800 °C. $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1{,}6$.

d'oxyde à petits cristaux prend naissance si l'oxydation est suffisamment longue. Cette couche d'oxyde secondaire se développe alors d'autant plus rapidement que le mélange gazeux est plus oxydant et que la teneur initiale en nickel est plus élevée. Enfin la vitesse de croissance de cette couche augmente rapidement avec la température pour devenir brutalement nulle au-dessus de 910 °C. Ces observations révèlent que cette deuxième couche d'oxyde est liée à la ségrégation des impuretés dans la couche métallique superficielle. Elle n'est donc pas due à un enrichissement de l'oxyde en impuretés susceptibles de modifier sa plasticité.

Cette deuxième couche d'oxyde prend naissance lorsque les irrégularités de l'interface traversent complètement la couche intermédiaire de fer γ. Les petits cristaux d'oxyde se forment alors sensiblement à l'interface fer α — fer γ (fig. 37), là où la concentration en nickel devient plus faible (fig. 31). La microscopie électronique montre bien d'ailleurs que cette couche secondaire débute par la formation interne de petits cristaux d'oxyde désorientés (fig. 22 et 23). Nous voyons donc que la couche intermédiaire de fer γ est directement responsable de la formation de la couche d'oxyde secondaire : elle permet en effet, grâce à ses joints, le transport de l'oxygène de l'interface, où l'activité du fer est la plus faible, vers une région plus profonde où cette activité est plus forte.

Une dissociation du protoxyde doit donc s'effectuer à l'interface. Nous voyons là l'origine des cavités qui se développent en même temps que la couche secondaire (fig. 29 et 34). Nous ne pensons pas que ces cavités apparaissent au cours du refroidissement ultérieur car leurs parois présentent souvent des figures de croissance assez semblables à celles déjà observées à la surface externe de l'oxyde (2). Cette observation révèle bien l'existence d'une diffusion gazeuse de l'oxygène entre les deux couches d'oxyde.

b) **Mise en évidence de la diffusion latérale des impuretés :**

Nous avons précédemment montré que la formation de la couche d'oxyde secondaire entraîne l'apparition à l'interface de colonnes de métal enchassées dans l'oxyde. Grâce à la microsonde électronique, nous pouvons alors constater que le nickel s'accumule préférentiellement dans ces irrégularités (fig. 34 et 38). A l'interface même, en dehors des irrégularités, la concentration en nickel s'effondre au-dessous de 0,6 % et devient pratiquement indépendante de la vitesse d'oxydation (fig. 38). En outre, les courbes de répartition du nickel dans les irrégularités présentent souvent un palier qui ne peut s'expliquer par une anomalie du coefficient de diffusion. Ces phénomènes trahissent la diffusion latérale importante des impuretés.

Cette diffusion latérale prépondérante entraîne un certain nombre de conséquences importantes. En particulier, la couche de fer γ disparaît de l'interface et ne subsiste plus qu'à l'intérieur des irrégularités. La formation de petits cristaux d'oxyde par oxydation interne ne peut donc plus se faire et la couche secondaire croît grâce au développement de ses premiers cristaux : sa structure devient alors basaltique (fig. 34 *a*). L'accumulation du nickel dans les irrégularités entraîne leur développement et la formation ultérieure de globules de métal dans l'oxyde. Le nickel peut ainsi s'éliminer par passage dans l'oxyde

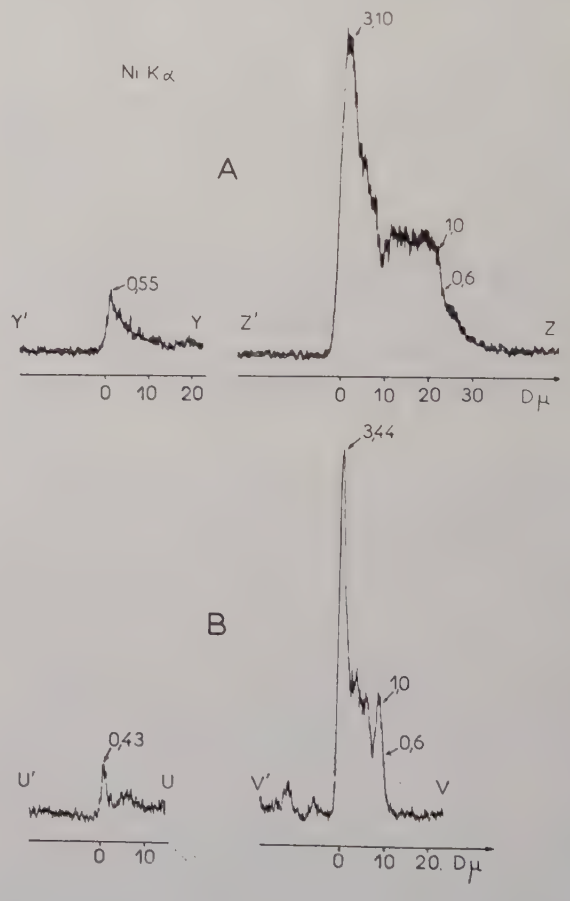

Fig. 38. — *Mise en évidence de la diffusion latérale du nickel et de son accumulation préférentielle à l'intérieur des irrégularités. Oxydation à* 850 °C.

A) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1$. *Voir figure* 34 *b*.
B) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$. *Voir figure* 34 *a*.

sous forme d'inclusions métalliques. Enfin ces phénomènes ont une action non négligeable sur la vitesse de l'oxydation.

c) **Conséquences sur l'adhérence de la pellicule :**

Nous avons constaté que l'adhérence devient brutalement mauvaise lorsque la couche d'oxyde secondaire apparaît à l'interface. La pellicule se détache toujours à la frontière de séparation des deux couches d'oxyde, là où existent les cavités les plus grandes. L'action de l'oxyde sur le métal doit donc dépendre de l'existence de la couche secondaire. Nous avons effectivement constaté que le fer électrolytique oxydé de telle sorte que la couche secondaire n'apparaisse pas, présente une légère déformation macroscopique. Nous avions vu que cette déformation n'apparaît jamais dans le cas normal.

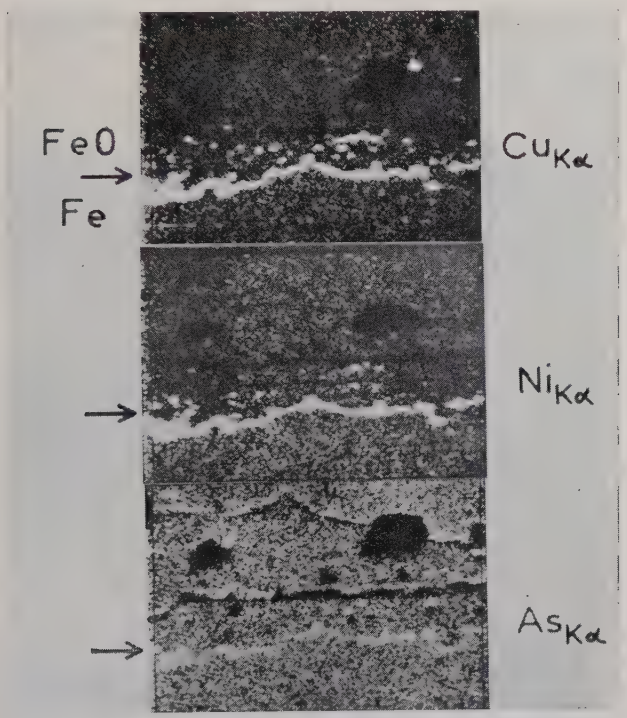

Fig. 39. — *Mise en évidence de la ségrégation des impuretés à l'aide de la microsonde électronique. Cas du fer Armco oxydé* 1 h *à* 950 °C ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$). *Les flèches indiquent la position de l'interface. La portion d'interface balayée est de* 300 µ. *La couche d'oxyde secondaire séparée du reste de l'oxyde par une fissure (en noir sur le cliché) contient de nombreuses inclusions métalliques riches en impuretés.*

4. Cas du fer de pureté courante.

Dans un fer de pureté courante, la structure de l'interface va dépendre de l'action simultanée d'un certain nombre d'impuretés. Les mécanismes responsables des modifications de l'interface peuvent donc être très différents, il était intéressant de s'en assurer. Nous avons envisagé le cas du fer Armco oxydé entre 700 et 1 050 °C dans des mélanges oxydants différents, P_{H_2O}/P_{H_2} étant compris entre 1 et 5.

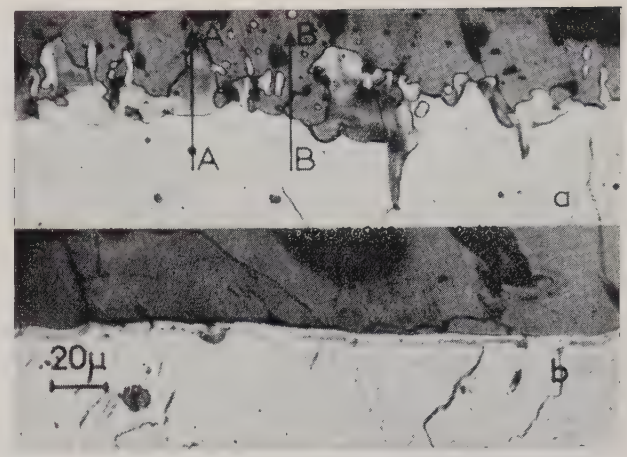

Fig. 40. — *Fer Armco oxydé à* 950 °C. *Epaisseur de l'oxyde* 500 µ.
a) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$. *L'attaque micrographique révèle la couche de fer* α. *Le long de* BB', *l'enrichissement en impuretés n'est pas décelable à la microsonde. Il faut noter la ségrégation des impuretés dans les anciens joints du fer* γ.
b) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1$. *L'interface tend à être rectiligne.*

Au-dessous de 910 °C, nous n'avons constaté aucune différence fondamentale entre le fer Armco et le fer électrolytique : une couche intermédiaire de fer γ apparaît à l'interface et entraîne la formation rapide d'une deuxième couche d'oxyde. Comme dans le cas du fer électrolytique, cette couche d'oxyde secondaire, constituée de petits cristaux, est riche en porosités et en inclusions métalliques.

Par contre, au-dessus de 910 °C, les phénomènes paraissent particulièrement complexes. Cependant nous avons

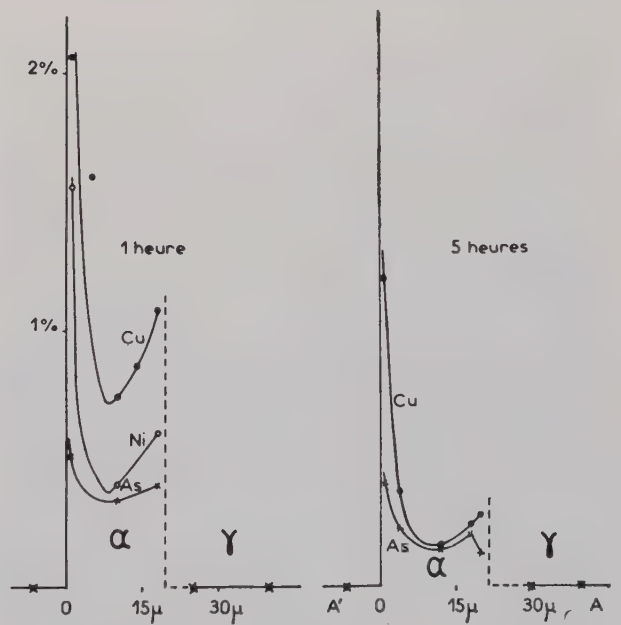

Fig. 41. — *Analyse des impuretés au voisinage de l'interface.* AA' *correspond à la figure* 40 a. *Après* 5 h *d'oxydation le nickel n'est plus décelable que dans les globules. Il faut noter que l'action de l'arsenic sur le fer* γ *est plus grande que ne le prévoient les courbes d'équilibre* (32).

pu dégager un certain nombre de faits caractéristiques et reproductibles. C'est ainsi que la structure de l'interface obtenu à 950 °C ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$) est pratiquement identique à celle que nous avons observée à 850 °C. Dans ces conditions en effet, de grandes irrégularités, accompagnées d'une couche poreuse d'oxyde secondaire, apparaissent à l'interface. D'autre part la microsonde électronique indique que seulement trois impuretés subissent un enrichissement important, ce sont le cuivre, le nickel et l'arsenic (fig. 39). Nous avons donc pensé qu'une couche intermédiaire, constituée cette fois de fer α, devait apparaître à l'interface sous l'action de l'arsenic comme cela a déjà été observé dans le cas d'un alliage (43). L'examen micrographique et la microsonde révèlent effectivement l'existence de cette phase dans la couche métallique superficielle (fig. 40 *a* et 41). Après quelques heures d'oxydation cette couche de fer α ne subsiste plus qu'à l'intérieur d'irrégularités particulièrement développées. Cette ségrégation préférentielle des impuretés ainsi que l'aspect anormal des courbes d'enrichissement (fig. 41) indiquent que la diffusion latérale des impuretés est prépondérante.

La vitesse de l'oxydation a une grande influence sur ces phénomènes. C'est ainsi que lorsque le rapport des pressions partielles du mélange oxydant devient assez faible, l'interface tend à devenir rectiligne (fig. 40 *b*). Toutefois si la durée de l'oxydation est suffisante, il apparaît alors une pénétration intergranulaire de l'oxyde analogue à celle que nous avons décrite dans le cas du fer électrolytique (fig. 32 *c* et 33). Cette pénétration intergranulaire de l'oxyde caractérise les oxydations effectuées à faible vitesse et se produit quelle que soit la température entre 910 °C et 1 050 °C.

Lorsque le mélange gazeux utilisé est très oxydant, (par exemple $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$), la température de l'oxydation a une grande influence sur la forme de l'interface. C'est ainsi qu'à 1 000 °C la couche intermédiaire de fer α ne s'observe plus. Ce phénomène est dû à l'augmentation du domaine de stabilité du fer γ avec la température (32). A l'interface ne subsistent plus que des colonnes de métal enchassées dans l'oxyde et distantes de 300 µ environ. Ces colonnes de métal se développent selon un mécanisme semblable à celui que nous avons observé dans le cas du fer électrolytique fortement laminé : accumulation préférentielle des impuretés inoxydables à l'aplomb des joints de grains de l'oxyde (§ III-1). Enfin, à 1 050 °C ces colonnes de métal n'existent plus et l'interface est sensiblement rectiligne. Cette observation révèle que la vitesse de diffusion des impuretés inoxydables augmente plus rapidement que la vitesse de l'oxydation lorsque la température augmente (relation [3], annexe A). Nous savons que c'est effectivement le cas du nickel (36).

Ainsi les observations effectuées dans le cas d'un fer de pureté courante confirment nos résultats précédents. En particulier nous avons constaté les faits suivants :

1. Un changement de phase de la couche métallique superficielle entraîne la formation de grandes irrégularités à l'interface et l'apparition de globules métalliques dans l'oxyde.

2. La diffusion latérale des impuretés provoque une ségrégation très hétérogène.

3. La température et la vitesse de l'oxydation ont une grande action sur la structure de l'interface.

III. — INFLUENCE DE L'ÉTAT STRUCTURAL DU MÉTAL

Un certain nombre d'observations semble indiquer que l'état structural du métal peut agir sur la structure de l'interface. Pour vérifier ce point important nous avons opéré de la façon suivante : nous avons oxydé du fer de zone fondue et du fer électrolytique à 850 °C dans un mélange gazeux tel que $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$. Le métal brut de fabrication subit avant oxydation un écrouissage par laminage suivi ou non d'un recuit sous hydrogène à 880 °C. D'un échantillon à l'autre, le taux d'écrouissage $100\ (h_0 - h)/h_0$ diffère de 10 %, le domaine exploré étant compris entre 5 et 95 %.

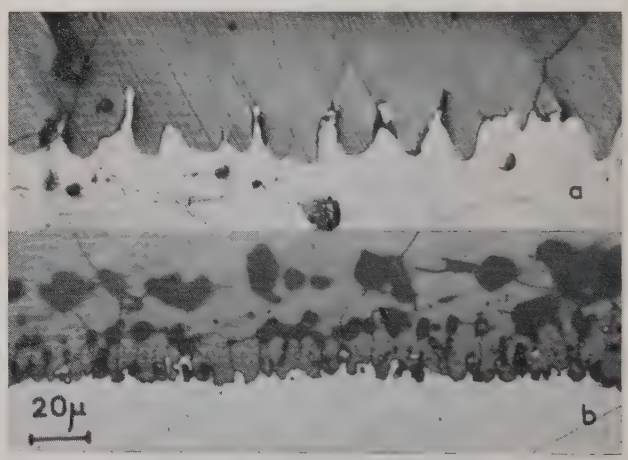

Fig. 42. — *Fer électrolytique laminé de 70 %, recuit sous* H_2 *et oxydé* 1 h *à* 850 °C.

a) *Le métal possède une forte texture, ses cristaux sont allongés dans le sens du laminage : de grandes anomalies apparaissent à l'interface.*

b) *La texture est détruite avant oxydation par cyclage autour de* A3. *Une couche d'oxyde à petits cristaux remplace les grandes anomalies.*

1. Influence de la taille des grains.

Nous constatons alors qu'un écrouissage inférieur à 60 % reste sans effet perceptible sur la structure de l'interface. Par contre dans le cas du fer électrolytique, un écrouissage supérieur à 60 % entraîne l'apparition d'un autre type d'interface. Dès le début de l'oxydation des anomalies se développent dans l'oxyde. Il s'agit de colonnes de métal dont la hauteur qui est déjà de 5 µ après 15 mn d'oxydation atteint 30 à 40 µ au bout de 3 h (fig. 2 *b* et 42 *a*). L'aspect obtenu est le même que le métal ait subi ou non un recuit sous hydrogène avant oxydation. Il s'agit là des anomalies de l'interface précédem-

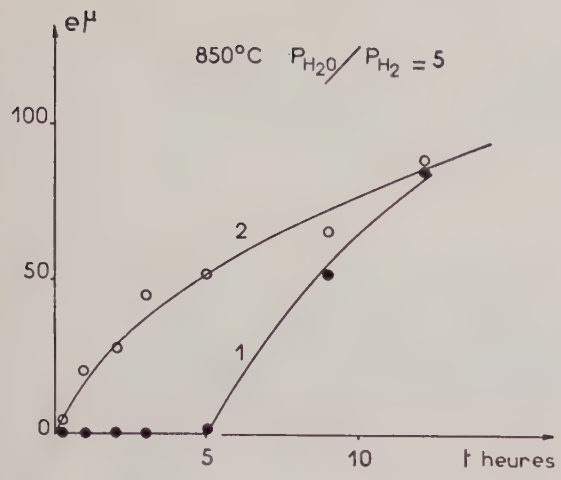

Fig. 43. — *Croissance de la couche d'oxyde secondaire à petits cristaux selon que le métal contient (courbe 1) ou ne contient pas (courbe 2) d'impuretés métalloïdiques.*

ment observées par Sifferlen (1). Notre étude de ce phénomène permet de dégager les points suivants :

1. La microsonde électronique révèle une accumulation préférentielle du nickel à l'intérieur des irrégularités. Après une durée d'oxydation d'autant plus courte que le métal contient plus de nickel, la couche intermédiaire de fer γ apparaît à l'intérieur des anomalies. La structure de l'interface devient alors identique à celle que nous avions précédemment étudiée : les grandes anomalies disparaissent tandis que se développe la couche d'oxyde secondaire. L'aspect est alors semblable à celui de la figure 42 *b*.

2. Ces grandes anomalies n'apparaissent pas si les impuretés métalloïdiques sont éliminées du métal par fusion préalable sous hydrogène. Dans ce cas la couche d'oxyde secondaire prend naissance dès le début de l'oxydation (fig. 43).

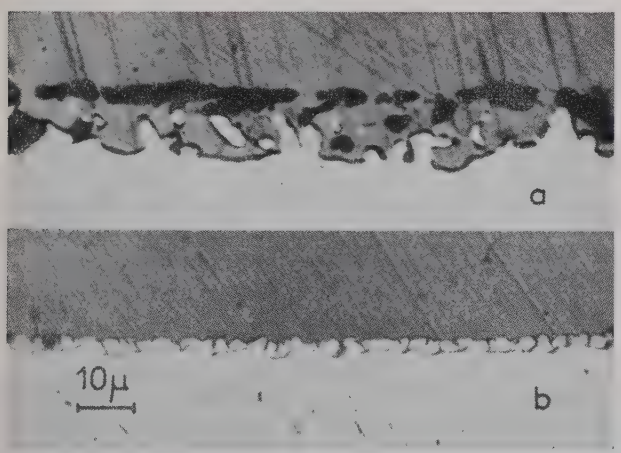

Fig. 44. — *Fer de zone fondue contenant environ 0,01 % de nickel laminé de 95 % et oxydé 4 h à 850 °C.*

a) *Le métal a subi un recuit sous H_2 avant oxydation : la couche d'oxyde secondaire apparaît.*

b) *Le métal est oxydé brut d'écrouissage : la couche métallique intermédiaire est seule visible.*

3. L'attaque micrographique montre que les cristaux du métal et de l'oxyde sont particulièrement petits : les cristaux métalliques sont allongés parallèlement à l'interface, leur plus grande dimension est inférieure à 50 μ. Les joints de grains de l'oxyde, très difficiles à révéler, ne sont espacés que de 10 à 30 μ. A leur aplomb se développe une anomalie. La structure de l'interface est directement liée à cette texture particulière du métal et de l'oxyde. C'est ainsi que deux à trois cycles de 30 mn, décrits autour du point A3 du fer avant l'oxydation, suffisent à faire disparaître cette texture et par là même ce type d'interface (figure 42 *b*).

Notre interprétation du phénomène est alors la suivante : initialement à l'intersection d'un joint de grain de l'oxyde avec l'interface apparaît une irrégularité due probablement au jeu des tensions interfaciales. Par diffusion latérale, les impuretés moins oxydables que le fer s'accumulent dans cette irrégularité et provoquent son développement. Généralement une modification de l'interface intervient rapidement par suite de l'apparition de la couche intermédiaire et ces grandes anomalies ne peuvent subsister. Cependant, si les joints de grains de l'oxyde et par conséquent les irrégularités sont au départ suffisamment nombreux, les impuretés se trouvent alors réparties dans un volume de métal plus grand que dans le cas d'un interface parfaitement linéaire. Leur concentration superficielle se trouve par là même abaissée et l'apparition de la couche de fer γ est retardée. C'est ce qui a lieu ici : les impuretés métalloïdiques, surtout le chlore, agissent en empêchant la croissance des cristaux métalliques au cours de la préparation des échantillons. Il en résulte pour le métal un état structural particulier qui favorise la naissance d'un oxyde à grains suffisamment fins pour permettre la libre croissance des anomalies.

2. Influence d'un fort écrouissage préalable.

Ces phénomènes n'apparaissent pas dans le cas du fer de zone fondue. Dans ce métal en effet, les cristaux sont toujours équiaxes et relativement développés. Cependant nous avons constaté que la structure de l'interface d'oxydation d'un fer fortement écroui diffère de celle qui apparaît dans le cas du métal recuit. Les irrégularités de l'interface croissent beaucoup moins rapidement dans le cas du fer écroui (fig. 44). Ce phénomène s'estompe lorsque l'oxydation se prolonge. Tout se passe donc comme si le métal fortement écroui contenait moins de nickel. Nous pensons que ce phénomène est dû à une augmentation du coefficient de diffusion des impuretés, augmentation liée à la présence dans le métal d'un grand nombre de défauts de structure.

Nos expériences mettent donc bien en évidence l'influence de l'état structural du métal sur la structure de l'interface. Cet état structural agit en modifiant la ségrégation des impuretés à l'interface.

Nous pouvons maintenant résumer les divers aspects présentés par l'interface au cours d'une oxydation effectuée au-dessous du point de transformation α — γ du métal (fig. 45). La première colonne de cette figure représente le cas du fer de zone fondue, les deux autres celui

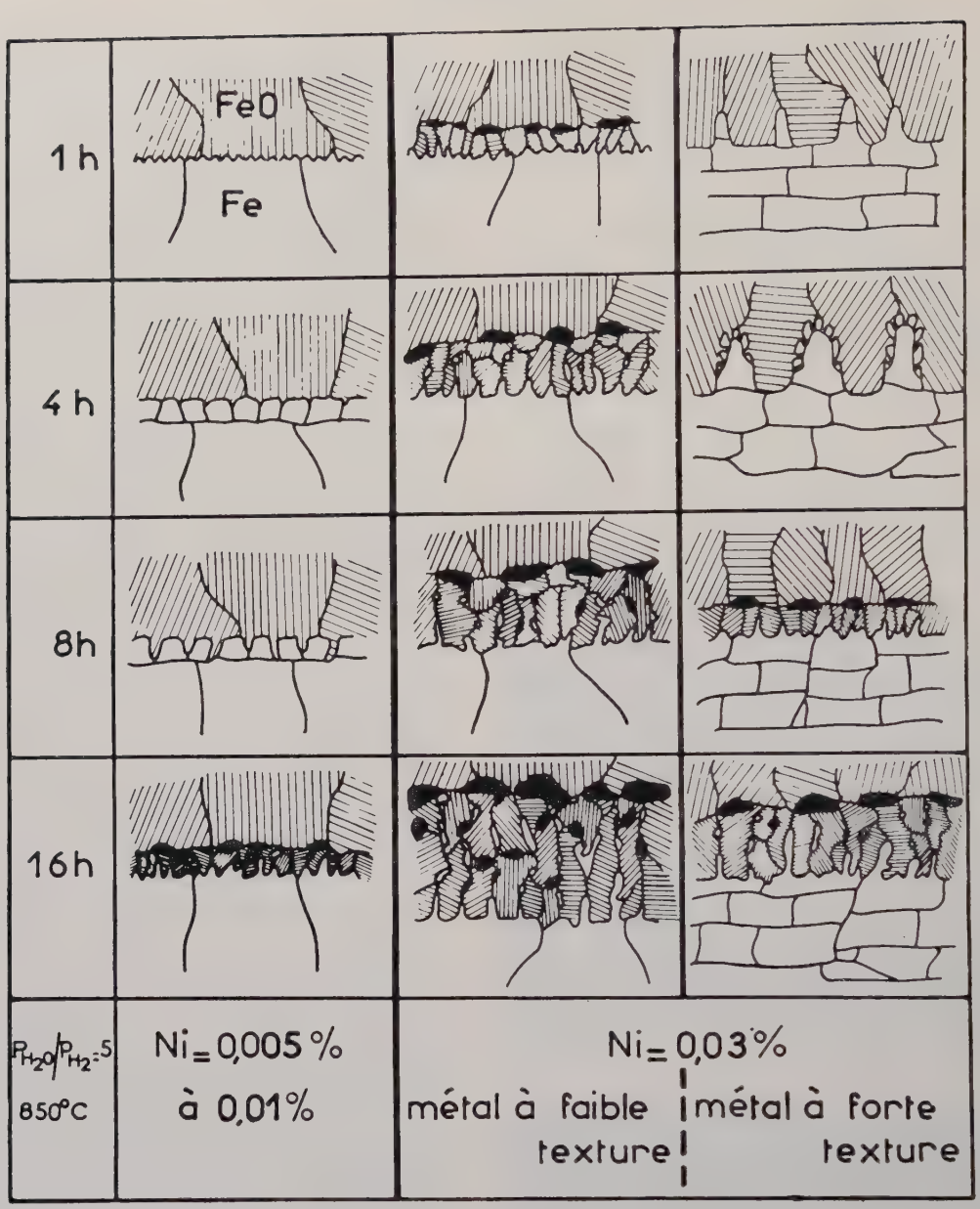

Fig. 45.

du fer électrolytique. Ce tableau montre bien l'influence de la durée de l'oxydation, de la pureté du métal et de son état structural.

IV. — STRUCTURE DE L'INTERFACE ET VITESSE D'OXYDATION

Au cours de nos expériences, nous avons constaté que la couche d'oxyde formée sur le fer électrolytique est moins épaisse que celle formée sur le fer de zone fondue (fig. 46). Cet effet, notable au début de l'oxydation, tend souvent à s'estomper ensuite. Cette anomalie de la vitesse d'oxydation devient très marquée dans le cas du fer Armco (1) : la vitesse d'oxydation diminue d'abord pour augmenter ensuite lorsque de grandes irrégularités apparaissent à l'interface. Il semble donc que l'apparition d'irrégularités entraîne une progression plus rapide de l'interface. Nous pouvions espérer mettre directement ce phénomène en évidence par une méthode micrographique.

1. Effet de la diffusion latérale du nickel.

Il nous fallait utiliser un métal relativement riche en nickel mais ne contenant pratiquement pas d'impuretés plus oxydables que le fer. Nous avons donc oxydé à 850 °C ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$) un fer de zone fondue non purifié en nickel et contenant environ 0,02 % de cette impureté. Nous avons ensuite examiné l'interface au moment où survient sa transformation après quelques heures d'oxydation. Cette transformation est progressive, de grandes irrégularités apparaissent dans certaines régions

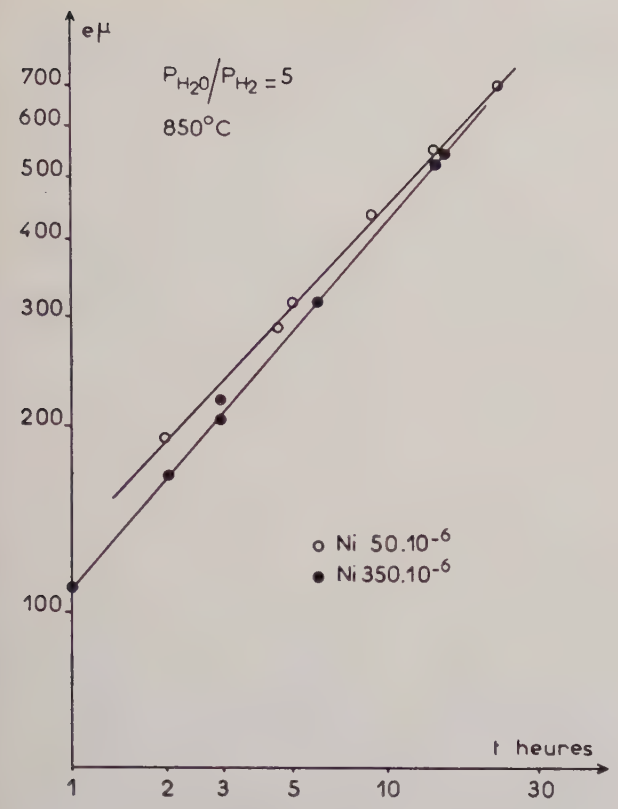

Fig. 46. — *Action d'une faible quantité de nickel sur la croissance de la pellicule d'oxyde à 850 °C (coordonnées bilogarithmiques).*

et coexistent avec des portions de plus en plus petites d'interface rectiligne. Nous constatons alors que l'interface irrégulier progresse toujours plus rapidement que l'interface rectiligne (fig. 47). La microsonde électronique montre que la concentration superficielle en nickel devient inférieure à 0,4 % au voisinage des irrégularités alors qu'elle est déjà de 2 à 3 % à une distance de 1 μ de

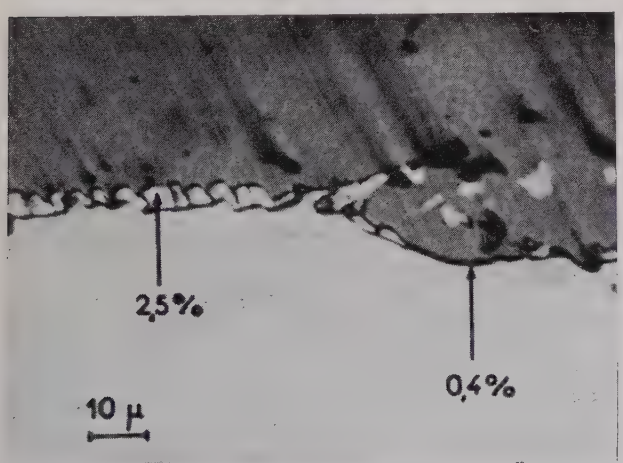

Fig. 47. — *Influence de la structure de l'interface sur sa vitesse de progression; l'apparition de grandes irrégularités entraîne l'élimination du nickel par passage dans l'oxyde sous forme d'inclusions (certaines inclusions contiennent 5 à 10 % de nickel). L'interface progresse alors plus rapidement.*

l'interface rectiligne. L'utilisation de la relation 3 (annexe A) indique alors que ce métal se comporte comme s'il ne contenait plus que 6 à 7.10^{-6} de nickel dès qu'apparaissent les irrégularités. Enfin au bout d'un certain temps l'interface se nivelle car les parties en retrait, lorsqu'elles subissent à leur tour la transformation, progressent d'autant plus rapidement que l'apparition des irrégularités est plus tardive. Nous voyons donc que la modification de la vitesse d'oxydation résulte de deux phénomènes :

1. Diminution de la vitesse d'oxydation due à la diminution de l'activité chimique du fer à l'interface sous l'action du nickel (37). Cet effet est ici considérablement amplifié par l'apparition de la couche intermédiaire de fer γ : dans cette couche en effet, le coefficient de diffusion du nickel devient très faible (36) et l'enrichissement superficiel est très élevé.

2. Augmentation de la vitesse d'oxydation lorsque les irrégularités apparaissent à l'interface : cela est dû à la diffusion latérale du nickel qui s'accumule alors préférentiellement dans ces irrégularités. La vitesse d'oxydation devient alors plus grande que celle du fer plus pur oxydé dans les mêmes conditions : en effet, la vitesse de réaction ne dépend plus que de la diffusion des ions Fe^{++} dans l'oxyde et la pellicule formée sur le fer plus pur est plus épaisse.

2. Anomalie liée à la transformation α → γ du fer.

L'évolution de la vitesse d'oxydation lorsque la température augmente révèle une anomalie qui semble liée à la transformation α — γ du fer. La question se posait de savoir si ce phénomène pouvait être attribué à une modification de l'interface.

Nous avons donc oxydé deux séries d'échantillons dont la teneur en impuretés est sensiblement celle du fer de zone fondue n° 1 (tabl. I) sauf en ce qui concerne la teneur en impuretés inoxydables. Dans un cas cette dernière teneur est environ de 10^{-5} (métal A), dans l'autre de 10^{-4} (métal B). Les oxydations sont effectuées entre 800 et 1 050 °C dans un mélange gazeux dont le rapport des pressions partielles est égal à 5. Dans chaque cas nous ajustons la durée de l'oxydation de telle sorte que l'épaisseur d'oxyde formé soit sensiblement de 500 μ. Après trempe, l'épaisseur d'oxyde formé est mesurée micrographiquement loin des bords de l'échantillon. Les résultats, consignés dans le tableau IV, permettent alors d'établir la figure 48. Nous constatons les points suivants :

1. Dans le cas du fer de très haute pureté (métal A), la structure de l'interface reste identique et parfaitement rectiligne de part et d'autre du point de transformation. Nous notons cependant une diminution relative de la vitesse d'oxydation du fer γ.

2. Les vitesses d'oxydation des deux fers, sensiblement égales dans le cas du fer α, deviennent différentes au-dessus de 910 °C. Pourtant la structure de l'interface devient alors la même dans les deux cas.

TABLEAU IV

θ °C	t heures	Métal A		Métal B	
		e μ	log k*	e μ	log k*
800	27	438	$\bar{8}$,295	435	$\bar{8}$,289
830	15,45	433	$\bar{8}$,520	416	$\bar{8}$,485
850	14,20	555	$\bar{8}$,776	523	$\bar{8}$,726
880	8	506	$\bar{8}$,949	506	$\bar{8}$,949
900	9	635	$\bar{7}$,096	632	$\bar{7}$,092
920	5,05	485	$\bar{7}$,109	465	$\bar{7}$,074
930	5	461	$\bar{7}$,073	500	$\bar{7}$,143
950	5	548 556	$\bar{7}$,223 $\bar{7}$,235	446 437 426	$\bar{7}$,043 $\bar{7}$,025 $\bar{7}$,003
980	3,20			466	$\bar{7}$,258
1 000	2,40	545	$\bar{7}$,491	457	$\bar{7}$,339
1 030	1,50	585	$\bar{7}$,715	480	$\bar{7}$,543
1 050	1,30	611	$\bar{7}$,840	539	$\bar{7}$,730

* Nous déterminons la constante d'oxydation k en cm^2/s à l'aide de la relation $e^2 = k\,t$.

3. La continuité métal-oxyde entre 920 et 1 050 °C semble aussi bonne qu'à 850 °C (fig. 29 et 32).

Nous voyons donc que cette anomalie de la vitesse d'oxydation n'est pas liée à une modification structurale de l'interface, mais qu'elle dépend beaucoup de la teneur en impuretés inoxydables. Nous pensons que la diminution de l'activité chimique du fer à l'interface sous l'action de l'enrichissement en impuretés est suffisante pour expliquer les phénomènes observés. En effet, au-dessus de 910 °C les impuretés diffusent beaucoup moins vite. C'est ainsi qu'à 910 °C, le coefficient de diffusion du nickel dans le fer γ est théoriquement 150 à 160 fois plus faible que dans le fer α (36). D'autre part l'interface devient parfaitement rectiligne au-dessus de 910 °C : les impuretés inoxydables ne peuvent donc pas s'éliminer par passage dans l'oxyde sous forme d'inclusions métalliques. De tout ceci doit résulter une augmentation importante de l'enrichissement superficiel accompagnée d'une diminution de la vitesse de l'oxydation.

3. Effet d'arête et effet d'arête inverse.

Un effilement des bords de l'échantillon se produit au début de l'oxydation : cet « effet d'arête » a déjà été signalé dans le cas du fer et a reçu plusieurs interprétations. Certains voient là l'action des contraintes issues de

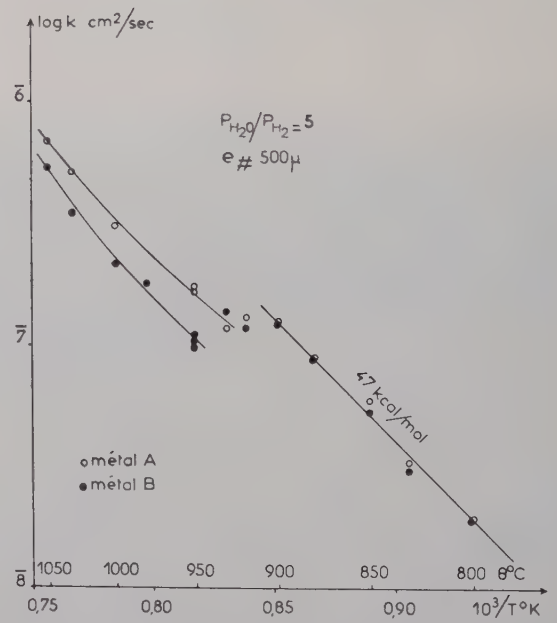

Fig. 48. — *Influence des impuretés inoxydables résiduelles sur la cinétique d'oxydation du fer pur au-dessus de* 910 °C (*représentation d'Arrhénius*).

l'oxydation (15), d'autres supposent une réabsorption dans le métal des lacunes de l'oxyde entraînant une diminution locale de la vitesse d'oxydation (38). Nous pensons que la diffusion latérale des impuretés moins oxydables que le fer doit ici fournir une contribution non négligeable à cet « effet d'arête ». Le mécanisme d'étirement étant alors identique à celui de la croissance des grandes anomalies de l'interface. Nous avons en effet constaté une ségrégation préférentielle du nickel dans les arêtes.

D'autre part, après un certain temps d'oxydation, un « effet d'arête inverse » se produit : la vitesse d'oxydation devient plus grande sur les bords de l'échantillon et les arêtes s'arrondissent. Nous constatons alors que cette inversion résulte du déclenchement plus rapide du mécanisme de transformation de l'interface : apparition de petits cristaux de fer γ, oxydation préférentielle et formation de la couche d'oxyde secondaire. Nous ne pensons donc pas que cet « effet d'arête inverse » résulte ici d'un décollement local de la couche d'oxyde sous l'action des contraintes. D'ailleurs, lorsque de tels décollements se produisent, la vitesse d'oxydation locale diminue, une protubérance de métal apparaît dans l'oxyde et nous constatons la diminution voire l'absence de la deuxième couche d'oxyde.

ANNEXE A

CALCUL DE L'ENRICHISSEMENT SUPERFICIEL EN IMPURETÉS

La ségrégation des impuretés à l'interface résulte de la compétition entre deux processus : l'accumulation des impuretés balayées par l'interface et la diffusion de ces impuretés vers l'intérieur du métal ou de l'oxyde. Nos conditions expérimentales se prêtent particulièrement bien au calcul de cet enrichissement superficiel : nous utilisons en effet des fers très purs, nous pouvons donc négliger la variation des coefficients de diffusion avec la concentration et nous pouvons considérer que le nombre total N d'atomes métalliques contenus dans l'unité de volume reste constant. En outre avant sa transformation, l'interface est rigoureusement plan. Par conséquent, loin des bords de l'échantillon, la diffusion s'effectue perpendiculairement à l'interface. Enfin les impuretés majeures, ici le nickel et le cuivre, ne passent pas dans l'oxyde.

Le plan de l'interface étant choisi comme origine, un plan d'abscisse x dans le métal est traversé par un certain flux d'atomes d'impuretés. Ce flux est la somme de deux termes, le premier, dû à la diffusion des impuretés vers l'intérieur du métal, est donné par la première loi de Fick : $F_1 = -D\partial NC/\partial x$, le second résulte du déplacement de l'interface avec la vitesse V au cours de l'oxydation, il est égal à $F_2 = -VNC$. C représente la concentration atomique de l'impureté considérée et D son coefficient de diffusion. La deuxième loi de Fick prend alors la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V\,\frac{\partial C}{\partial x} \qquad [1]$$

elle nous donne la concentration de l'impureté à chaque instant et en tout point si l'on connaît la concentration initiale C_0 et si l'on écrit que l'interface est en tout temps imperméable aux atomes d'impuretés, c'est-à-dire que l'on a à l'interface $F_1 + F_2 = 0$.

Pour des couches d'oxyde suffisamment épaisses (300 à 500 μ), nous pouvons utiliser une loi de croissance de l'oxyde de la forme $e^2 = kt$ (39). Si P est le coefficient d'expansion de l'oxyde, la vitesse V de consommation du métal est alors égale à $(k/4\,P^2t)^{1/2}$. Dans ces conditions, l'équation [1] se résout en effectuant le changement de variable $y^2 = x^2/4\,Dt$. En posant par commodité $\alpha^2 = k/4\,P^2D$, la solution complète devient :

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \frac{\sqrt{\pi}\,\alpha \exp \alpha^2\,[1 - \Phi(y + \alpha)]}{1 - \sqrt{\pi}\,\alpha \exp \alpha^2\,(1 - \Phi\,\alpha)} \qquad [2]$$

Dans cette relation $\Phi(y)$ est la fonction d'erreur de Gauss. Cette solution est semblable à celles qui ont déjà été obtenues dans le cas de problèmes analogues (37) (40). Dans le cas du nickel, α est toujours grand ce qui permet d'utiliser les premiers termes du développement en série :

$$\sqrt{\pi} \exp \alpha^2\,(1 - \Phi\,\alpha) = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2\,\alpha^3} + \frac{3}{4\,\alpha^5} - \ldots$$

le facteur d'enrichissement à l'interface C_i/C_0 prend alors la forme simple suivante :

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{2\,P^2}\,\frac{k}{D} \qquad [3]$$

Cette relation est valable jusqu'à ce que la couche de fer γ apparaisse à l'interface. A 850 °C, le coefficient de diffusion du nickel dans le fer est sensiblement égal à $1{,}5 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s (35). En prenant pour P la valeur 1,7 et pour k une valeur que nous avons déterminée expérimentalement, soit $5{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s lorsque $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$, nous voyons que le facteur d'enrichissement superficiel en nickel est égal à 666. La transformation de la couche métallique superficielle devrait donc apparaître lorsque la teneur initiale en nickel dépasse 10^{-5} (32). Ce raisonnement suppose évidemment que l'apparition du fer γ s'effectue sans retard appréciable et que l'influence des autres impuretés est négligeable.

Remarque : Au début de l'oxydation, la relation [3] n'est plus valable car la croissance de l'oxyde est proportionnelle au temps (39). Nous avons donc résolu l'équa-

tion [1] après lui avoir fait subir une transformation convenable lorsque $e = vt$ (41). Avec les mêmes conventions que précédemment mais en posant cette fois :

$$\alpha^2 = v^2 t / 4\,P^2 D$$

nous obtenons la solution générale suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1 + \Phi(y + \alpha)}{2} + \frac{[1 - \Phi(y - \alpha)]\,[1 - 4\alpha(y - \alpha)]}{2 \exp 4\alpha y} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi} \exp (y + \alpha)^2} \quad [4]$$

là encore une simplification devient possible et le facteur d'enrichissement à l'interface tend rapidement vers la forme approchée :

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{P^2} \frac{v^2 t}{D} \quad [5]$$

Dans les conditions précédentes :

(850 °C et $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$),

la vitesse moyenne d'oxydation du fer électrolytique est de l'ordre de $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm/s pendant les 15 premières minutes. La couche de fer γ est donc susceptible d'apparaître dès la première minute. Nous avons constaté effectivement que l'interface d'oxydation du fer électrolytique est déjà profondément modifié après 15 mn d'oxydation.

ANNEXE B

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MÉLANGE OXYDANT SUR LA VITESSE DE L'OXYDATION

De la relation [3] (annexe A) et du diagramme d'équilibre fer-nickel nous pouvons déduire la vitesse d'oxydation critique au-dessous de laquelle la formation de fer γ ne pourra se faire sous l'action du nickel seul. Il est intéressant de confronter cette vitesse critique avec la vitesse au-dessous de laquelle l'interface reste parfaitement rectiligne (fig. 35).

Pour cela il est nécessaire de connaître l'action de la température et de la composition du mélange oxydant sur la vitesse de l'oxydation. Nous avons donc oxydé une série d'échantillons de fer de zone fondue à 850 °C dans des mélanges différents. La durée de l'oxydation est choisie de telle sorte que l'épaisseur d'oxyde formé soit généralement comprise entre 500 et 600 µ. Comme précédemment nous définissons la constante d'oxydation k à l'aide de la relation $e^2 = kt$, l'épaisseur d'oxyde étant mesurée micrographiquement, à ± 5 µ près, loin des bords de l'échantillon. Les résultats sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V

P_{H_2O}/P_{H_2}	e (µ)	Temps	$10^8 k$ (cm^2/s)
0,85	380	87 h 40 mn	0,46
1,38	593	43 h 40 mn	2,24
1,91	600	31 h	3,23
2,78	550	21 h 30 mn	3,91
3,80	601	19 h	5,28
4,62	602	17 h 15 mn	5,84
4,76	547	14 h 20 mn	5,81

Nous constatons (fig. 49) que la constante d'oxydation est pratiquement donnée par la relation :

$$k = A(\pi^{1/3} - \pi_0^{1/3}) \quad [6]$$

π_0 étant le rapport des pressions partielles P_{H_2O}/P_{H_2} correspondant à l'équilibre Fe/FeO (5), π le rapport

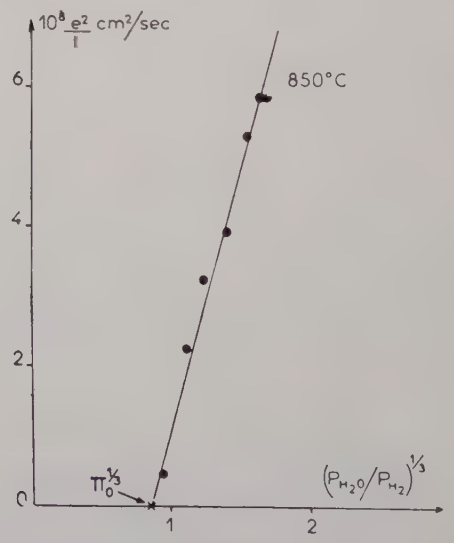

Fig. 49.

des pressions partielles du mélange oxydant et A une constante dépendant de la température. Cette relation n'est valable que pour les valeurs de π inférieures à 5. Pour des mélanges plus oxydants la vitesse d'oxydation croît de plus en plus lentement. Entre 700 et 900 °C et pour les faibles valeurs de π, nous avons constaté que la relation

[6] fournit une assez bonne approximation de la constante d'oxydation à condition de prendre pour A la valeur :

$$A = 91 \exp(-47\ \text{Kcal/RT}) \qquad [7]$$

L'erreur sur la mesure de k est inférieure à ± 4 % et l'erreur sur $\pi^{1/3}$ et inférieure à ± 2 %. Par conséquent, si l'on envisage la signification théorique de la relation [6], il faut remarquer que nos résultats indiquent seulement que l'exposant de cette relation doit être inférieur à 0,5. Toutefois la valeur 1/3 correspond à l'application de la loi d'action de masse à la réaction globale :

$$H_2O \rightleftarrows O^{--}{}_{(FeO)} + H_2 + \square\, Fe^{++}{}_{\text{lacune}} + 2 \oplus_{\text{défauts électroniques}}$$

et suppose qu'il n'y a aucune interaction entre les lacunes et les défauts électroniques. Un tel résultat a déjà été signalé dans le cas de l'oxydation du fer dans l'oxygène (42).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons étudié l'interface métal-oxyde obtenu par oxydation du fer dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau. Dans le cas d'un fer de très haute pureté, l'interface reste parfaitement rectiligne au cours de l'oxydation. Au contraire, dans le cas d'un métal moins pur, l'aspect obtenu dépend considérablement de l'état structural du métal et des conditions expérimentales. Les phénomènes paraissent alors très complexes. C'est ainsi que nous avons mis en évidence la formation à l'interface d'un grand nombre d'irrégularités dont la nature et l'amplitude dépendent des conditions de l'oxydation. Nous avons en outre constaté que, dans le cas général, le métal et l'oxyde de la zone interfaciale subissent des modifications de structure. Grâce à plusieurs techniques fines qui se recoupent nous avons pu étudier systématiquement les divers aspects présentés par l'interface et recueillir ainsi de nombreux renseignements d'un grand intérêt. En particulier, nous avons montré que tous ces phénomènes ont une origine commune : la ségrégation à l'interface des impuretés moins oxydables que le fer.

I. — LES MODIFICATIONS STRUCTURALES DU MÉTAL ET DE L'OXYDE AU VOISINAGE DE L'INTERFACE

1. Nous avons mis directement en évidence l'enrichissement en défauts de structure du métal proche de l'interface. Ce phénomène dépend beaucoup de l'épaisseur de l'échantillon et de la pureté du fer utilisé. C'est ainsi qu'une sous-structure se forme rapidement dans le cas d'un fer de très haute pureté. Cette polygonisation s'accompagne d'une déformation générale des échantillons suffisamment minces. Grâce à la microscopie électronique, nous avons montré que dans le cas des fers purs, ces défauts n'ont aucune action déterminante sur la forme de l'interface.

2. La ségrégation des impuretés moins oxydables que le fer, ici le cuivre et surtout le nickel, entraîne la formation à l'interface d'une mince couche de fer γ : la couche intermédiaire. Cette couche prend naissance au début de l'oxydation; elle n'est alors observable qu'au microscope électronique car son épaisseur est inférieure à 0,1 μ. Nous avons pu mettre ce phénomène en évidence dans le cas de fers ne contenant que quelques 10^{-6} d'impuretés. Dans un fer de pureté courante, la couche intermédiaire résulte de l'action simultanée de plusieurs impuretés : elle est constituée de fer γ au-dessous de 910 °C (point de transformation $\alpha \rightleftarrows \gamma$) et de fer α au-dessus.

3. Après un certain temps d'oxydation, une couche poreuse d'oxyde constituée de petits cristaux désorientés se développe à l'interface. Nous avons montré que cette couche d'oxyde secondaire est due à l'accumulation des impuretés dans le métal et non à leur dissolution dans l'oxyde. Nous avons mis en évidence deux mécanismes différents de formation de cette couche : elle se forme soit par oxydation interne lorsque la différence d'activité chimique du fer de part et d'autre de la couche intermédiaire est suffisamment grande, soit par oxydation préférentielle le long des joints de grains lorsque le métal, oxydé au-dessus de 910 °C, contient suffisamment d'impuretés. Cette couche a une influence considérable sur l'adhérence de la pellicule.

4. Nous avons également observé une oxydation interne plus profonde sous forme de petites inclusions d'oxyde disséminées dans le métal et visibles uniquement au microscope électronique. Ce phénomène n'apparaît pas dans le cas d'un métal de très haute pureté mais s'observe dans le cas du fer électrolytique. Cette observation confirme les résultats de Sifferlen sur la solubilité de l'oxygène dans ce métal. Elle montre en effet qu'il s'agit là d'une solubilité apparente due à une oxydation interne dans les joints de grains et dans la matrice.

II. — FORMATION DES IRRÉGULARITÉS DE L'INTERFACE

Nous avons pu montrer que les modifications de l'interface, bien que très complexes, résultent de la mise en œuvre successive ou simultanée de deux mécanismes relativement simples : oxydation préférentielle le long des joints de grains du métal d'une part et ségrégation préférentielle des impuretés dans les irrégularités d'autre part.

1. Cette oxydation préférentielle peut se faire directement le long des joints de grains du métal : il apparaît alors de grandes pénétrations d'oxyde. C'est le cas du fer électrolytique et du fer Armco oxydés au-dessus de 910 °C.

Elle peut se faire également le long des joints de la couche intermédiaire de fer γ : il en résulte la formation de colonnes d'oxyde de l'ordre du micron régulièrement espacées le long de l'interface. C'est le cas du fer de zone fondue au début de l'oxydation. Le développement de ces irrégularités entraîne finalement la naissance de la couche d'oxyde secondaire par oxydation interne.

2. Lorsque des irrégularités apparaissent à l'interface, la diffusion latérale des impuretés devient prépondérante. Les irrégularités se développent alors sous l'action des impuretés inoxydables qui s'y accumulent préférentiellement. Nous avons pu mettre ce phénomène en évidence grâce à la microsonde électronique.

Ce mécanisme entre en action lorsque l'oxydation préférentielle est suffisamment développée : il apparaît alors à l'interface des colonnes de métal de 10 à 20 μ d'amplitude enchâssées dans un oxyde dont la structure est profondément perturbée. C'est le cas général du fer électrolytique et celui du fer de zone fondue longuement oxydé.

Lorsque cette accumulation préférentielle des impuretés s'effectue à l'aplomb des joints de grains de l'oxyde, il en résulte la formation à l'interface de colonnes de métal de grande amplitude. Ce phénomène se produit au début de l'oxydation d'un métal à grains fins, c'est le cas des fers riches en impuretés métalloïdiques et fortement laminés.

3. Nous avons mis en évidence l'influence de l'état structural du métal sur ces phénomènes. C'est ainsi qu'au début de l'oxydation, la structure de l'interface d'oxydation d'un fer fortement écroui est différente de celle du métal recuit. De même, la naissance de grandes anomalies est favorisée par l'existence dans le métal d'une forte texture. Les autres facteurs essentiels sont la température et la vitesse de l'oxydation. Tous ces facteurs agissent en modifiant la ségrégation des impuretés.

4. Nous avons montré que la vitesse de progression de l'interface dépend dans une certaine mesure de sa structure. C'est ainsi que dans le cas d'un interface rectiligne, l'enrichissement superficiel en nickel entraîne une diminution sensible de la vitesse d'oxydation. Cet effet est particulièrement marqué au-dessus du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ du fer. Au contraire, lorsque de grandes irrégularités apparaissent, l'interface progresse plus rapidement car le nickel peut s'éliminer par diffusion latérale et passer dans l'oxyde sous forme d'inclusions.

En résumé, nous avons observé les modification structurales du métal et de l'oxyde qui se produisent au cours de l'oxydation et nous avons mis en évidence un certain nombre d'aspects bien caractéristiques de l'interface. Nous avons alors montré que ces phénomènes résultent de la ségrégation des impuretés résiduelles moins oxydables que le fer et, dans un grand nombre de cas, de l'action de ces impuretés sur la transformation allotropique du métal. Nous avons ensuite déterminé les conditions dans lesquelles il ne se forme qu'une couche unique d'oxyde séparée du métal par un interface rigoureusement rectiligne quelle que soit la durée de l'oxydation. C'est seulement dans ce cas que l'on peut s'attendre à la formation d'une couche adhérente d'oxyde épitaxique.

Nous pensons que la plupart de ces phénomènes doivent se produire dans toute réaction en phase solide lorsque la ségrégation des impuretés peu réactives entraîne la formation à l'interface d'une nouvelle phase cristallisée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. SIFFERLEN. — Thèse Paris (1958) et Publ. Ministère de l'Air N.T. 104.

(2) R. COLLONGUES. — Thèse Paris (1954) et Publ. Ministère de l'Air n° 324.

(3) J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON. — *C.R.*, **244** (1957), 1577.

(4) P. MORGAND. — *C.R.*, **256** (1963), 1106.

(5) G. CHAUDRON. — Thèse Ann. Chimie 9e série, **16** (1921).

(6) A. DRAVNIEKS et H. MCDONALD. — *J. Electrochem. Soc.*, **94** (1948), 139.

(7) J. PHILIBERT. — *Mét. Corr. Indust.*, **39** (1964), 157, 216 et 325.

(8) P. B. HIRSCH, A. HOWIE et M. J. WHELAN. — *Phil. Trans.*, **A 252** (1960), 499.

(9) A. HOWIE et M. J. WHELAN. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 263** (1961), 217.

(10) G. THOMAS. — Transmission Electron Microscopy of Metals. New York (1962), J. Wiley Editor.

(11) R. B. NICHOLSON et J. NUTTING. — *Phil. Mag.*, **3** (1958), 531.

(12) Ch. MESSAGER. — Thèse Paris (1961). Publ. *Mém. Sci. Rev. Métallurg.*, LVIII, **5** (1961), 357-382.

(13) R. K. HAM. — *Phil. Mag.*, **7** (1962), 1177.

(14) A. GUINIER et J. TENNEVIN. — *Acta Cryst.*, **2** (1949), 133.

(15) H. J. ENGELL et F. WEVER. — *Acta Met.*, **5** (1957), 695.

(16) J. MALDY. — *C.R.*, **253** (1961), 656; **254** (1962), 272; **256** (1963), 5563.

(17) C. S. BARRETT. — *Acta Met.*, **1** (1953), 2.

(18) J. MALDY. — 7e Colloque de Métallurgie C.E.N. Saclay (juin 1963).

(19) R. F. TYLECOTE. — *J. Iron Steel Inst.*, **196** (1960), 135.

(20) SCHMAHL et al. cité par J. BÉNARD. — L'oxydation des métaux. Paris (1962), p. 173.

(21) J. W. MATTHEWS. — *Phil. Mag.*, **6** (1961), 1347.

(22) B. BORIE, C. H. SPARKS, J. R. et J. V. CATHCART. — *Acta Met.*, **10** (1962), 691.

(23) D. WHITWHAM, J. BOGHEN et J. HÉRENGUEL. — *Rev. Al.*, **244** (1957), 611.

(24) H. Pfeiffer et B. Ilschner. — *Zeit. Electroch.*, **60** (1956), 424.

(25) B. W. Dunnington, F. H. Beck et M. G. Fontana. — *Corrosion*, **8** (1952), 2.

(26) J. Maldy. — *C. R.*, **254** (1962), 1991.

(27) R. Collongues et R. Sifferlen. — *J. Chim. Phys.*, (1956), 803.

(28) J. Maldy. — *C. R.*, **255** (1962), 1269.

(29) P. Lehr. — Rapport C.E.A., n° 800. C.E.N. Saclay (1958).

(30) G. A. Bassett, J. W. Menter et D. W. Pashley. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 246** (1958), 345.

(31) J. Maldy. — *C. R.*, **258** (1964), 1500; **259** (1964), 372; **259** (1964), 1627.

(32) M. Hansen. — Constitution of Binary Alloys. Metallurgy and Metallurgical Engineering Series. New York (1958).

(33) J. Bénard et J. Moreau. — *Rev. Mét.*, **47**, 4, (1950), 317.

(34) R. M. Barrer. — Diffusion in and through solids. Cambridge (1951), p. 224.

(35) R. J. Borg et D. Y. F. Lai. — *Acta Met.*, **11** (1963), 861.

(36) K. Hirano, M. Cohen et B. L. Averbach. — *Acta Met.*, **9** (1961), 440.

(37) C. Wagner. — *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952), 369.

(38) M. Cagnet et J. Moreau. — *C. R.*, **244** (1957), 2925.

(39) J. Paidassi. — Article sur le fer dans J. Bénard. L'oxydation des métaux. Tome 2, Paris (1964).

(40) L. S. Darken. — *Trans. A.I.M.E.*, **150** (1942), 157.

(41) W. Jost. — Diffusion in solids, liquids, gases. New York (1952), p. 47.

(42) K. Hauffe. — *Corros. anti-corros.*, **10** (1962), 328.

(43) F. Vodopivec, A. Kohn, J. Philibert et J. Manenc. — *Rev. Métallurg.*, **60** (1963), 801.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Introduction 9

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES INTERFACES - MÉTHODES D'ÉTUDE 10

I. — **Préparation des échantillons** 10

1. Nature du métal utilisé. 10
2. Mise en forme des échantillons. Préparation de surface. . . . 10

II. — **Méthode d'oxydation** 10
1. Réalisation pratique. Précautions expérimentales 11
2. Processus opératoire. 12

III. — **La zone interfaciale** 12
1. Anomalies de l'interface. 12
2. Modifications de la structure cristalline de part et d'autre de l'interface. 12
3. Influence des défauts sur la morphologie de l'interface. . . . 13

IV. — **Méthodes d'étude** 13
1. Examens micrographiques. 13
2. Utilisation de la microscopie électronique en transmission. 13
3. Mesure de la désorientation cristalline à l'aide des rayons X. 13

CHAPITRE II

ACTION DE LA COUCHE D'OXYDE SUR LA STRUCTURE DU MÉTAL 14

I. — **Enrichissement du métal en défauts de structure.** 14
1. Mise en évidence par rayons X de la déformation du métal. 14
2. Effet lié à la dissolution de l'oxyde 15
3. Etude de l'action de l'oxyde sur le métal. Influence de la pureté. 15
4. Influence de la dimension des cristaux du métal 17

Pages

II. — **Polygonisation superficielle du métal** 17
1. Mise en évidence d'une sous-structure après oxydation . . . 17
2. Influence des impuretés métalloïdiques sur ces phénomènes. 18
3. Influence de l'épaisseur initiale des échantillons 18

III. — **Sur l'origine des dislocations introduites dans le métal** 18
1. Mise en évidence de deux sortes de contraintes 18
2. Contraintes liées au refroidissement 18
3. Contraintes créées au cours de l'oxydation 19

IV. — **Conclusions du chapitre II** 20

CHAPITRE III

OBSERVATION DIRECTE DES IMPERFECTIONS CRÉÉES AU VOISINAGE DE L'INTERFACE 20

I. — **Elaboration des lames minces** 20
1. Amincissement du métal proche de l'interface 21
2. Amincissement de l'oxyde. 21

II. — **Apparition des défauts de structure** 21
1. Polygonisation superficielle du fer très pur 21
2. Polygonisation de l'oxyde. 22

III. — **Influence des impuretés sur la couche métallique superficielle** 22
1. Interaction des défauts de structure et des impuretés 23
2. Ségrégation des impuretés à l'interface 23
a) action sur la structure du métal 24
b) étendue de la zone de ségrégation 25
3. Pénétration de l'oxygène dans le métal 25
a) apparition interne d'une couche d'oxyde 25
b) oxydation interne profonde. 26

IV. — **Les imperfections de la couche métallique superficielle. Action sur l'interface** 27
1. Structure de la couche métallique superficielle 27

Pages

2. Action des diverses imperfections sur l'interface..... 27
a) les lacunes..... 27
b) les dislocations..... 28
c) les impuretés..... 28

CHAPITRE IV

MODIFICATIONS STRUCTURALES DE L'INTERFACE. ROLE DES IMPURETÉS RÉSIDUELLES.. 28

I. — **Evolution de l'interface au cours de l'oxydation**. 28
1. Modification superficielle du métal..... 28
2. Modification de l'oxyde proche de l'interface..... 29
3. Ségrégation des impuretés métalliques résiduelles..... 29

II. — **Mécanisme de formation des anomalies de l'interface**..... 30
1. Mise en évidence d'une couche superficielle de fer γ.... 30
2. Influence des conditions de l'oxydation..... 31
a) oxydation en phase γ..... 32
b) influence de la température et de la vitesse de l'oxydation..... 32
3. Etude de la couche d'oxyde secondaire..... 33
a) rôle de la couche intermédiaire de fer γ..... 33

Pages

b) mise en évidence de la diffusion latérale des impuretés. 34
c) conséquences sur l'adhérence de la pellicule..... 35
4. Cas du fer de pureté courante..... 35

III. — **Influence de l'état structural du métal**..... 36
1. Influence de la taille des grains..... 36
2. Influence d'un fort écrouissage préalable..... 37

IV. — **Structure de l'interface et vitesse d'oxydation**. 38
1. Effet de la diffusion latérale du nickel..... 38
2. Anomalie liée à la transformation α-γ du fer..... 39
3. Effet d'arête et effet d'arête inverse..... 40

ANNEXE A

Calcul de l'enrichissement superficiel en impuretés... 41

ANNEXE B

Influence de la composition du mélange oxydant sur la vitesse de l'oxydation..... 42
Conclusions générales..... 43
BIBLIOGRAPHIE..... 44

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES COMPOSÉS CHIMIQUES DES GAZ RARES ET LA RÉACTIVITÉ DU FLUOR

Vu et approuvé :

Paris, le 6 avril 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY

Vu

et PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

ACHEVÉ D'IMPRIMER
SUR LES PRESSES DES ETABLISSEMENTS BUSSON
PARIS